

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-182005

(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl.

G02B 1/11
B05D 5/06
B05D 7/04
B32B 7/02
B32B 23/20
G02B 1/10
G09F 9/00

(21)Application number : 2000-382017

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 15.12.2000

(72)Inventor : NAKAMURA TAKU

(54) REFLECTION PREVENTING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a reflection preventing film comprising a support composed of a cellulose acylate film manufactured by casting a dope using a solvent containing no halogenated hydrocarbon such as methylene dichloride or composed of a cellulose acylate film manufactured by co-casting dopes with fast film forming speed.

SOLUTION: The reflection preventing film comprises a cellulose acylate support obtained by casting a solution composed of cellulose acylate dissolved in at least a solvent, selected from a group consisting of a 2-12C ether, a 3-12C ketone and a 2-12C ester, practically containing no halogenated hydrocarbon type solvent or a cellulose acylate support obtained by co-casting a plurality of cellulose acylate solutions and a low refractive index layer of which the refractive index is lower than that of the support.



*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]An acid-resisting film comprising:

Excluding a halogenated hydrocarbon system solvent, substantially Ether with 2-12 carbon atoms, A cellulose acylate film base material produced by casting a solution which dissolved a cellulose reed rate using at least a solvent chosen from a group which consists of ketone with 3-12 carbon atoms, and ester with 2-12 carbon atoms.

A low refractive index layer whose refractive index is lower than a refractive index of a base material.

[Claim 2]The acid-resisting film according to claim 1 which has detailed unevenness on the surface and in which an anti-glare layer whose refractive index is higher than a base material is provided between a base material and a low refractive index layer.

[Claim 3]The acid-resisting film according to claim 2 in which a hard court layer pencil hardness is higher than a base material, and lower a refractive index than an anti-glare layer and higher than a low refractive index layer is provided between an anti-glare layer and a base material.

[Claim 4]The acid-resisting film according to claim 1 in which a hard court layer which has pencil hardness higher than a base material, and a refractive index is higher than a low refractive index layer between a base material and a low refractive index layer, and has a thickness of 1 micrometers or more is provided.

[Claim 5]The acid-resisting film according to claim 4 in which a high refractive index layer whose refractive index is higher than a hard court layer is provided between a hard court layer and a low refractive index layer.

[Claim 6]The acid-resisting film according to claim 5 in which a medium refractive index layer with it is provided between a hard court layer and a high refractive index layer. [a refractive index higher than a low refractive index layer and and] [lower than a high refractive index layer]

[Claim 7]An acid-resisting film comprising:

A cellulose acylate film base material produced by carrying out co-casting of two or more cellulose reed rate solutions.

A low refractive index layer whose refractive index is lower than a refractive index of a base material.

[Claim 8]The acid-resisting film according to claim 7 which has detailed unevenness on the surface and in which an anti-glare layer whose refractive index is higher than a base material is provided between a base material and a low refractive index layer.

[Claim 9]The acid-resisting film according to claim 8 in which a hard court layer pencil hardness is higher than a base material, and lower a refractive index than an anti-glare layer and higher than a low refractive index layer is provided between an anti-glare layer and a base material.

[Claim 10]The acid-resisting film according to claim 7 in which a hard court layer which has pencil hardness higher than a base material, and a refractive index is higher than a low refractive index layer between a base material and a low refractive index layer, and has a thickness of 1 micrometers or more is provided.

[Claim 11]The acid-resisting film according to claim 10 in which a high refractive index layer whose refractive index is higher than a hard court layer is provided between a hard court layer and a low refractive index layer.

[Claim 12]The acid-resisting film according to claim 11 in which a medium refractive index layer with it is provided between a hard court layer and a high refractive index layer. [a refractive index higher than a low refractive index layer and and] [lower than a high refractive index layer]

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the acid-resisting film which uses a cellulose acylate film as a base material. Especially this invention relates to the acid-resisting film which can be used in favor of a polarizing plate or a liquid crystal display.

[0002]

[Description of the Prior Art]The acid-resisting film which uses a cellulose acylate film as a base material is used for various uses. Especially as a protection film of the polarizing plate for liquid crystal displays, a cellulose acylate film is used widely and is. The antireflection film is provided in various image display devices like a liquid crystal display (LCD), a plasma display panel (PDP), an electroluminescence display (ELD), or a cathode-ray tube display (CRT). The antireflection film is provided also in the lens of glasses or a camera. As an antireflection film, the multilayer film which made the transparent thin film of the metallic oxide laminate is ordinarily used from the former. Two or more transparent thin films are used in order to prevent reflection of the light of various wavelength. The transparent thin film of the metallic oxide is formed by the vacuum deposition method which is a kind of a chemical-vacuum-deposition (CVD) method, a physical-vapor-deposition (PVD) method, especially physical vapor deposition. Although the transparent thin film of a metallic oxide has the optical property outstanding as an antireflection film, productivity is low and the formation method by vacuum evaporation is not suitable for mass production. The antireflection film by PVD may be formed on the base material which has the anti-dazzle property by surface unevenness according to a use. Although parallel ray transmissivity decreases from what was formed on the smooth base material, since reflected [a background] is scattered about by surface unevenness and falls, if anti-dazzle property is revealed and the acid-resisting effect and an interval are applied to an image forming device, the display quality will improve remarkably.

[0003]It replaces with vacuum deposition and the method of forming an antireflection film by spreading of inorganic particles is proposed. JP,60-59250,B is indicating the antireflection layer which has a detailed hole and a particle-like inorganic substance. An antireflection layer is formed by spreading. A detailed hole performs activation gas processing after spreading of a layer, and when gas secedes from a layer, it is formed. JP,59-50401,A is indicating the antireflection film laminated in order of the base material, the high refractive index layer, and the low refractive index layer. The gazette is also indicating the antireflection film which provided the medium refractive index layer between the base material and the high refractive index layer. The low refractive index layer is formed by spreading of polymer or inorganic particles.

[0004]JP,2-245702,A is indicating the antireflection film to which two or more kinds of ultrafine particles (for example, MgF_2 and SiO_2) were made intermingled, and the mixture ratio was changed in the thickness direction. By changing the mixture ratio, the refractive index was changed and the same optical property as the high refractive index layer indicated to above-mentioned JP,59-50401,A and the antireflection film which provided the low refractive index layer has been acquired. The ultrafine particle is pasted up by SiO_2 produced in the pyrolysis of ethyl silicate. In the pyrolysis of ethyl silicate, it is generated by carbon dioxide and the steam by combustion of an ethyl portion. When carbon dioxide and a steam secede from a layer, the gap has produced between ultrafine particles, as shown in Drawing 1 of JP,2-245702,A. JP,5-13021,A is indicating filling up with a binder the ultrafine particle gap which exists in an antireflection film given [above-mentioned] in JP,2-245702,A. JP,7-48527,A is indicating the antireflection film containing the non-subtlety powder which consists of porous silica, and a binder.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]As a means to give anti-dazzle property to the antireflection film by spreading, the method of adding an antireflection layer to the coating liquid to form is examined in how to apply an antireflection layer on the base material which has surface unevenness, and the mat particles for forming surface unevenness. The base material which consists of the conventional cellulose acylate film is manufactured by flow casting of the dope produced by dissolving the cellulose reed rate used as a raw material in the solvent containing a methylene chloride, and making this solvent safer by low cost is called for. In the conventional flow casting, even if film production speed is slow and improvement in flow casting speed is called for for low-cost-izing of a base material, it is. The cellulose acylate film manufactured by the flow casting of a dope using the solvent which does not contain halogenated hydrocarbon [like a methylene chloride] whose purpose of this invention is, Or it is providing the acid-resisting film which uses as a base material the cellulose acylate film manufactured at a quick film production speed by co-casting. The purpose of this invention is also to provide the acid-resisting film which can be used in favor of a polarizing plate or a liquid crystal display.

[0006]

[Means for Solving the Problem]The purpose of this invention was attained by acid-resisting film of following the (1) - (12). Excluding a halogenated hydrocarbon system solvent, substantially (1) Ether with 2-12 carbon atoms, A cellulose acylate film base material produced by casting a solution which dissolved a cellulose reed rate using at least a solvent chosen from a group which consists of ketone with 3-12 carbon atoms, and ester with 2-12 carbon atoms, An acid-resisting film which has a low refractive index layer whose refractive index is lower than a refractive index of a base material.

[0007](2) An acid-resisting film given in (1) which has detailed unevenness on the surface and by which an anti-glare layer whose refractive index is higher than a base material is provided between a base material and a low refractive index layer.

(3) An acid-resisting film given in (2) by which a hard court layer pencil hardness is higher than a base material, and lower a refractive index than an anti-glare layer and higher than a low refractive index layer is provided between an anti-glare layer and a base material.

[0008](4) An acid-resisting film given in (1) in which a hard court layer which has pencil hardness higher than a base material, and a refractive index is higher than a low refractive index layer between a base material and a low refractive index layer, and has a thickness of 1 micrometers or more is provided.

(5) An acid-resisting film given in (4) by which a high refractive index layer whose refractive index is higher than a hard court layer is provided between a hard court layer and a low refractive index layer.

(6) An acid-resisting film given in (5) by which a medium refractive index layer with it is provided between a hard court layer and a high refractive index layer. [a refractive index higher than a low refractive index layer and and] [lower than a high refractive index layer]

[0009](7) An acid-resisting film which has a cellulose acylate film base material produced by carrying out co-casting of two or more cellulose reed rate solutions, and a low refractive index layer whose refractive index is lower than a refractive index of a base material.

(8) An acid-resisting film given in (7) which has detailed unevenness on the surface and by which an anti-glare layer whose refractive index is higher than a base material is provided between a base material and a low refractive index layer.

(9) An acid-resisting film given in (8) by which a hard court layer pencil hardness is higher than a base material, and lower a refractive index than an anti-glare layer and higher than a low refractive index layer is provided between an anti-glare layer and a base material.

[0010](10) An acid-resisting film given in (7) in which a hard court layer which has pencil hardness higher than a base material, and a refractive index is higher than a low refractive index layer between a base material and a low refractive index layer, and has a thickness of 1 micrometers or more is provided.

(11) An acid-resisting film given in (10) by which a high refractive index layer whose refractive index is higher than a hard court layer is provided between a hard court layer and a low refractive index layer.

(12) An acid-resisting film given in (11) by which a medium refractive index layer with it is provided between a hard court layer and a high refractive index layer. [a refractive index higher than a low refractive index layer and and] [lower than a high refractive index layer]

[0011]

[Embodiment of the Invention][Composition of an acid-resisting film] Drawing 1 is a cross section showing the composition of the most fundamental acid-resisting film. As for the acid-resisting film shown in drawing 1, the low refractive index layer (2) is provided on the cellulose acylate film base material (1). Drawing 2 is a cross section showing another composition of an acid-resisting film. As for the acid-resisting film shown in drawing 2, the anti-glare layer (3) and the low refractive index layer (2) are provided one by one on the cellulose acylate film base material (1). Drawing 3 is a cross section showing composition of an acid-resisting film another again. As for the acid-resisting film shown in drawing 3, the hard court layer (4), the anti-glare layer (3), and the low refractive index layer (2) are provided one by one on the cellulose acylate film base material (1).

[0012]Drawing 4 is a cross section showing another composition of an acid-resisting film. As for the acid-resisting film shown in drawing 4, the hard court layer (4) and the low refractive index layer (2) are provided one by one on the cellulose acylate film base material (1). Drawing 5 is a cross section showing composition of an acid-resisting film another further again. As for the acid-resisting film shown in drawing 5, the hard court layer (4), the high refractive index layer (5), and the low refractive index layer (2) are provided one by one on the cellulose acylate film base material (1). Drawing 6 is a cross section showing other composition of an acid-resisting film. As for the acid-resisting film shown in drawing 6, the hard court layer (4), the medium refractive index layer (6), the high refractive index layer (5), and the low refractive index layer (2) are provided one by one on the cellulose acylate film base material (1).

[0013][Cellulose acylate film base material] Cotton linters and wood pulp can be used as cellulose of a cellulose reed rate raw material. Two or more kinds of material cellulose may be mixed and used. As for the degree of substitution of the hydroxyl group of cellulose, it is preferred to satisfy all following formula (I)s - (III)s.

[0014](I) $2.6 \leq A+B \leq 3.0$ (II) $2.0 \leq A \leq 3.0$ (III) $0 \leq B \leq 0.8$ [0015] A and B are the degrees of substitution which show the number replaced among three hydroxyl groups of the glucose unit of cellulose among a formula, A is the degree of substitution of an acetyl group, and B is the degree of substitution of an acyl group with 3-22 carbon atoms. There are three hydroxyl groups in cellulose at 1 glucose unit, and the above-mentioned number expresses the degree of substitution of the acyl group to the hydroxyl group. The maximum degree of substitution is 3. Generally the degree of substitution of cellulose triacetate of A is more than [2.6 or less / 3] (in this case, the hydroxyl group which was not replaced is a maximum of 0.4). And in cellulose triacetate, it is $B=0$. As a cellulose reed rate, the cellulose triacetate whose acyl group is all an acetyl group is preferred. 0.4 or less cellulose reed rate also has the preferred hydroxyl group in which the acyl group of 3-22 was not replaced [an acetyl group] for the number of carbon atoms 0.8 or less at not less than 2.0%. In the viewpoint of film properties, it is preferred about an acyl group with 3-22 carbon atoms that it is especially 0.3 or less. The degree of substitution measures the degree of coupling of fatty acid of acetic acid and 3-22 carbon atoms which are replaced by the hydroxyl group of cellulose, and is obtained by calculation. Measurement can be carried out according to D-817-91 of ASTM.

[0016]As for the degree of polymerization (viscosity average) of a cellulose reed rate, 200-700 are preferred, and it is preferred. [of especially the thing of 250-550] It is needed for a degree of polymerization to be 200 or more, in order for the mechanical strength of the cellulose acylate film textiles which generally contain cellulose triacetate, or a cast to be tough. It is indicated by the "cellulose handbook" Asakura bookstore (1958) edited by Hiroshi Sofue and Nobuhiko Migita, and Nikkan Kogyo Shimbun (1970) edited "the plastic material lecture 17" by ***** Kazuo Uda. A viscosity average degree of polymerization can be measured with an Ostwald viscometer, and is searched for by a following formula from the intrinsic viscosity [eta] of the measured cellulose reed rate.

$DP = [\eta] / K_m$ (DP in a formula is a viscosity average degree of polymerization, and K_m is constant 6×10^{-4})

[0017]For the example of an acyl group with 3-22 carbon atoms, a propanoly group (C_2H_5CO-), a butanoly group (C_3H_7CO-) (n-, iso-) — it is disclosed and a roil group (C_4H_9CO-) (tert-[n-, iso-, sec-,], octanoyl, dodecanoly, octadecanoly, and the Oreo roil are contained. Propanoly and butanoly are preferred. It is desirable from mechanical strength when the cellulose reed rate of n-acylation uses a film, and the ease of dissolving, n-propanoly group is especially preferred. If the degree of substitution of an acetyl group is low, mechanical strength and resistance to moist heat will fall. If the degree of substitution of an acyl group with 3-5 carbon atoms is high, the solubility to an organic solvent will improve, but if each degree of substitution is the aforementioned range, good physical properties are shown.

[0018]As cellulose reed TETO, cellulose triacetate is preferred and especially the cellulose triacetate of the grade for

photographs is preferred. As cellulose triacetate of the commercial grade for photographs, the product with which it is satisfied of the quality of a viscosity average degree of polymerization or an acetylation degree can be obtained easily. The cellulose triacetate of the grade for photographs is sold from Daicel Chemical Industries, Ltd., KOTORUZI, Hoechst A.G., and Eastman Kodak Co.

[0019]When the acylating agents of an acyl group are an acid anhydride and acid chloride, the organic solvent as a reactional solvent can be used. Organic acid (an example, acetic acid) and methylene chloride are contained in the example of an organic solvent. As a catalyst, a protonic catalyst (an example, sulfuric acid) is preferred. A basic compound can also be used when an acylating agent is acid chloride (for example, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$). fatty acid (acetic acid.) corresponding to [with the industrial most general method] an acetyl group and other acyl groups for cellulose. It acylates of the mixed organic acid ingredient containing propionic acid, butanoic acid, valeric acids, or those acid anhydrides (an acetic anhydride, a propionic anhydride, a butyric anhydride, an anhydrous valeric acid), and a cellulose reed rate is compounded. The concrete manufacturing method of the cellulose reed rate is indicated to JP,10-45804,A, for example. As for the concentration of a cellulose reed rate solution, it is preferred that it is five to 30 mass %, it is still more preferred that it is ten to 28 mass %, and it is most preferred that it is 15 to 25 mass %.

[0020]It is preferred to manufacture a cellulose acylate film by the solvent cast method, and it is manufactured using the cellulose reed rate solution (dope) which dissolved the cellulose reed rate in the organic solvent. As for an organic solvent, the ether of 2-12 is chosen for the number of carbon atoms, and ketone and the number of carbon atoms of 3-12 are chosen for the number of carbon atoms from ester of 2-12. Ether, ketone, and ester may have cyclic structure. The compound which has two or more either of the functional groups (namely, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, and $-\text{COO}-$) of ether, ketone, and ester can also be used as an organic solvent. The organic solvent may have other functional groups like an alcoholic hydroxyl group. In the case of the organic solvent which has two or more kinds of functional groups, the number of carbon atoms should just be in the stipulated range of the compound which has one of functional groups.

[0021]Diisopropyl ether, dimethoxymethane, dimethoxyethane, 1,4-dioxane, 1,3-dioxolane, a tetrahydrofuran, an anisole, and phenetol are contained in the example of the ether of 2-12 for the number of carbon atoms. Acetone, methyl ethyl ketone, a diethyl ketone, diisobutyl ketone, cyclopentanone, cyclohexanone, and methylcyclohexanone are contained in the example of ketone of 3-12 for the number of carbon atoms. Methyl formate, ethyl formate, propyl formate, pentyl formate, methyl acetate, ethyl acetate, and pentyl acetate are contained in the example of ester of 2-12 for the number of carbon atoms. 2-ethoxyethyl acetate, 2-methoxyethanol, and 2-butoxyethanol are contained in the example of the organic solvent which has two or more kinds of functional groups.

[0022]The solvent which mixed two or more kinds of organic solvents may be used. Especially desirable organic solvents are three or more kinds of mutually different mixed solvents. In three or more kinds of mixed solvents, the number of carbon atoms is [ketone and the number of carbon atoms of 3-4 of the 1st solvent] ester or these mixed solvents of 2-4. It is preferred that the 2nd solvent uses hydrocarbon whose alcohol or boiling point whose boiling point is 30-170 °C is 30-170 °C as the 3rd solvent by being chosen out of ketone, ether, or acetoacetic ester of 5-7 in the number of carbon atoms. As the 1st ketone and ester of a solvent, acetone, methyl acetate, methyl formate, and ethyl formate are preferred. As the 2nd solvent, methyl isobutyl ketone, cyclopentanone, cyclohexanone, methyl acetoacetate, dioxane, and 1,3-dioxolane are preferred.

[0023]As for alcohol of the 3rd solvent, it is preferred that it is monovalence. The hydrocarbon portion of alcohol may be a straight chain, may have branching, or may be annular. As for a hydrocarbon portion, it is preferred that it is saturated aliphatic hydrocarbon. the hydroxyl group of alcohol — first-class — they may be any of the third class. For the example of alcohol, methanol (boiling point: 64.65 °C), ethanol (78.325 °C), 1-propanol (97.15 °C), 2-propanol (82.4 °C), 1-butanol (117.9 °C), 2-butanol (99.5 °C), t-butanol (82.45 °C), 1-pentanol (137.5 °C), 2-methyl-2-butanol (101.9 °C), and cyclohexanol (161 °C) are contained. Fluoroalcohol can also be used as a kind of alcohol. As for the number of carbon atoms of fluoroalcohol, 2 thru/ or 10 are preferred, and 2 thru/ or 8 are still more preferred. Two or more kinds of alcohol may be used together. Hydrocarbon of the 3rd solvent may be a straight chain, may have branching, or may be annular. Both aromatic hydrocarbon and aliphatic hydrocarbon can be used as hydrocarbon. Aliphatic hydrocarbon may be saturation or may be unsaturated. Cyclohexane (boiling point: 80.7 °C), hexane (69 °C), benzene (80.1 °C), toluene (110.6 °C), and xylene (138.4-144.4 °C) are contained in the example of hydrocarbon.

[0024]It is preferred 30-95 mass % That the 1st solvent is contained in a three-sort mixed solvent, 40-90 mass % Being contained is more preferred, 50-90 mass % Being contained is still more preferred, and 50- mass % Being contained is most preferred. As for the 2nd solvent and 3rd solvent, 1-40 mass % Being contained is preferred, and 3-30 mass % Being contained is more preferred. For the example of combination of a solvent, a cellulose reed rate / methyl acetate / cyclohexanone / methanol / ethanol (X/(70-X) /20/5/5, mass part), A cellulose reed rate / methyl acetate / methyl ethyl ketone / acetone / methanol / ethanol (X/(50-X) /20/20/5/5, mass part), A cellulose reed rate / acetone / methyl acetoacetate / ethanol (X/(75-X) / 20/5, mass part), A cellulose reed rate / methyl acetate / cyclopentanone / methanol / ethanol (X/(80-X) /10/5/5, mass part), A cellulose reed rate / methyl acetate / 1, 3 dioxolanes / methanol / ethanol (X/(70-X) /20/5/5, mass part), A cellulose reed rate / methyl acetate / dioxane / acetone / methanol / ethanol (X/(60-X) /20/10/5/5, mass part), and a cellulose reed rate / 1,3-dioxolane / cyclohexanone / methyl ethyl ketone / methanol / ethanol. (X/(55-X) /20/10/5/5/5, and a mass part) are contained. The above X is a mass part of a cellulose reed rate, and is 13-25 preferably [it is desirable and] to 10-25, and a pan.

[0025]It is preferred to swell a cellulose reed rate to a non halogen system organic solvent at a room temperature beforehand in the dissolution of a cellulose reed rate. That is, it can add, stirring cellulose reed rate powder well to a non halogen system organic solvent, or the swelling liquid of a cellulose reed rate can be produced by the thing [adding a non halogen system organic solvent to a cellulose reed rate as reverse]. A non halogen system organic solvent means that the content of a halogen system organic solvent is less than 5 mass % (preferably less than 3 mass %). 0.1 to 24 hours is preferred, and is 0.2 to 6 hours more preferably, and the time which swelling takes is 0.5 to 3 hours still more preferably. Since the mixture of a cellulose reed rate and a solvent has high viscosity, its powerful agitating equipment is preferred. Especially the thing for which a kneader is used as agitating equipment or a screw extruder is passed is preferred.

[0026]the mixture of a cellulose reed rate and a solvent -100—10 °C — desirable -80—10 °C — further — desirable -80 —it is most preferably cooled by 30 °C —80—50 °C. Cooling can be carried out with a mechanical freezer (-100 °C) and dry ice methanol bath (-75 °C) or the cooled diethylene-glycol solution (-30—20 °C), for example. If it cools, the mixture of a cellulose reed rate and an organic solvent will be solidified. In cooling by a batch type, the viscosity of a cellulose reed rate solution goes up with cooling, and cooling efficiency falls. Therefore, since predetermined cooling temperature is reached, it is preferred to use

an efficient solution tank. After swelling the mixture of a cellulose reed rate and an organic solvent, it can be easily cooled by carrying out a short-time transfer to the cooling system made into predetermined cooling temperature. Cool time is so preferred on productivity that it is short. 0.5 to 180 minutes is preferred, and is 0.5 to 30 minutes more preferably, and cool time is 0.5 to 10 minutes most preferably. The cellulose reed rate solution produced by cooling turns into a solution in which it is preferred to warm at 0–50 °C next, and a cellulose reed rate flows in an organic solvent by this.

[0027]The mixed liquor of a cellulose reed rate and an organic solvent can be heated at 70–200 °C under the application of pressure of 0.3 – 30Mpa. 70–180 °C of cooking temperature is 70–160 °C still more preferably. It is so preferred that cooking time in particular is short although it is not limited — 0.5 to 60 minutes — desirable — °C — it is 0.5 to 30 minutes more preferably, and is 1 to 10 minutes especially preferably. Heating can be carried out, for example using high-pressure steam or an electric heat source. Carbon dioxide is made to live together in a solvent furthermore, it is very good in the so-called dissolving method in a supercritical state, and it is preferred that carbon dioxide is five to 30 mass % [in a solution]. In this case, the dissolution can be attained under the high voltage of a lower temperature. For high voltage, a resisting pressure container or a resisting pressure line is needed. The metal resisting pressure container and line of the product made from iron or stainless steel or others may be used.

[0028]As it is, since the handling of a heating solution is impossible, it is necessary to cool it below to the lowest boiling point of the used solvent. In that case, it is common to cool at –10–50 °C, and to return to ordinary pressure. It is also at best still more preferred to neglect the high voltage high temperature vessel in which the cellulose reed rate solution is built in, and a line to a room temperature, and cooling may cool this device using refrigerants, such as cooling water. In order to bring the dissolution forward, heating or operation of cooling may be repeated. It can be judged whether the dissolution is enough only by observing a general view of a solution by viewing. In a high voltage elevated-temperature dissolving method, in order to avoid evaporation of a solvent, a well-closed container is used. swelling process **** — dissolving time can be further shortened by using application of pressure and decompression. In order to carry out application of pressure and decompression, a pressure-resistant container or a line is indispensable. A cellulose reed rate solution is producible by the above cooling process or high-temperature-high-pressure processing.

[0029]The obtained cellulose reed rate solution may be condensed using a suitable means. While leading a low concentration solution as the method of concentration between a barrel and the rotation locus of a moving vane periphery which rotates to the hoop direction of the inside, for example, How to obtain a high concentration solution while giving a temperature gradient between solutions and evaporating a solvent. While carrying out flash vaporization of the solvent until it blows (for example, a JP,4-259511,A statement) and the heated low concentration solution into a container from a nozzle and hits a container wall from a nozzle in a solution, It can carry out by the method (for example, method given in U.S. Pat. No. 2541012 item, said 2858229 No., said 4414341 No., and No. 4504355 each of the specification) of extracting solvent vapor from a container and extracting a high concentration solution from a container bottom.

[0030]When preparing a cellulose reed rate solution, inactive gas, such as nitrogen gas, may be made full in a container. The viscosity in front of film production of a cellulose triacetate solution is a range which can be cast in the case of film production. The range of viscosity of 10 ps-s – 2000 ps-s is usually preferred, and 30 ps-s – 400 ps-s are especially preferred. The temperature of a solution is –5–70 °C preferably, and is –5–55 °C more preferably. In each preparation process, various additive agents according to a use can be added to a cellulose reed rate solution. An additive agent can be added in the preparation process of the last of a dope preparation process. A plasticizer, ultraviolet inhibitor, and a deterioration prevention agent (an example, an antioxidant, a peroxide decomposition agent, radical inhibitor, a metal deactivator, an acid trapping agent, amine) are contained in an additive agent.

[0031]As a plasticizer, phosphoric ester or carboxylate is preferred. For the example of phosphoric ester, triphenyl phosphate (TPP) and tricresyl phosphate (TCP), Cresyl diphenyl phosphate, octyl diphenyl phosphate, diphenylbiphenyl phosphate, trioctylphosphate, and tributyl phosphate are contained. As carboxylate, phthalic ester and citrate are typical. Dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate (DBP), dioctyl phthalate (DOP), diphenyl phthalate (DPP), and diethylhexyl phthalate (DEHP) are contained in the example of phthalic ester. o-acetyl triethyl citrate (OACTE), o-acetyltributyl citrate (OACTB), acetyl triethyl citrate, and acetyl tributyl citrate are contained in the example of citrate.

[0032]Butyl oleate, methyl ricinoleate acetyl, dibutyl sebacate, and various trimellitic acid ester are contained in the example of other carboxylate. A triacetin, the tributyrin, butyl phthalyl butyl glycolate, ethylphthalyl ethyl glycolate, methylphthalyl ethyl glycolate, and butyl phthalyl butyl glycolate are contained in the example of glycolic acid ester. Triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, cresyl diphenyl phosphate, Tributyl phosphate, dimethyl phthalate, diethyl phthalate, Dibutyl phthalate, dioctyl phthalate, diethylhexyl phthalate, a triacetin, and ethylphthalyl ethyl glycolate are preferred, and triphenyl phosphate, diethyl phthalate, and especially ethylphthalyl ethyl glycolate are preferred. A plasticizer may use two or more sorts together. As for the addition of a plasticizer, it is preferred that it is five to 30 mass % to a cellulose reed rate, and its 8 – 16 mass % is still more preferred. A plasticizer can be added with a cellulose reed rate and a solvent in the case of preparation of a cellulose reed rate solution. A plasticizer may be added the inside of solution preparation, and after preparation.

[0033]considering it as the plasticizer which makes optical anisotropy of a film small — (**) — pentaerythritol ester species (JP,11-124445,A statement). Glycerol ester (JP,11-246704,A statement). a jig — a lycee — roll ester species (JP,2000-63560,A statement), citrate (JP,11-92574,A statement), or substituted phenyl phosphoric ester (JP,11-90946,A statement) can be used.

[0034]About a deterioration prevention agent or ultraviolet inhibitor, JP,60-235852,A, JP,3-199201,A, 5-1907073, 5-194789, Each gazette of 5-271471, 6-107854, 6-118233, 6-148430, 7-11056, 7-11055, 8-29619, 8-239509, and JP,2000-204173,A has a statement. As for the addition of a deterioration prevention agent, it is preferred that it is 0.01 to 1 mass % [of the cellulose reed rate solution (dope) to prepare], and it is still more preferred that it is 0.01 to 0.2 mass %. Especially a desirable deterioration prevention agent is butylated hydroxytoluene (BHT). There is a fault that the cellulose reed rate whose average acetylation degree is 55.0 to 58.0% is inferior in the stability of the prepared solution or the manufactured physical properties of a film as compared with the cellulose triacetate whose average acetylation degree is not less than 58.0%. However, it is possible to cancel this fault substantially by using the above deterioration prevention agents, especially an antioxidant like butylated hydroxytoluene (BHT).

[0035]An ultraviolet ray absorbent may be added in a cellulose reed rate solution. The ultraviolet ray absorbent for liquid crystals can be used. The ultraviolet ray absorbent for liquid crystals is excellent in the absorption power of ultraviolet rays with a wavelength of 370 nm or less from a viewpoint of the deterioration prevention of a liquid crystal, and is a compound with little visible absorption of light with a wavelength [the viewpoint of liquid-crystal-display nature to] of not less than 400 nm. A oxy benzophenone series compound, a benzotriazol system compound, a salicylate system compound, a benzophenone series

compound, a cyanoacrylate system compound, and a nickel complex salt system compound are contained in the example of an ultraviolet ray absorbent. Especially desirable ultraviolet ray absorbents are a benzotriazol system compound and a benzophenone series compound. The unnecessary coloring to a cellulose reed rate of a benzotriazol system compound is the most preferred from few things.

[0036]The retardation rise agent for controlling optical anisotropy in a cellulose reed rate solution may be added. As for a retardation rise agent, it is preferred that they are aromatic compounds which have at least two aromatic rings in order to adjust the retardation of a cellulose acylate film. Aromatic compounds are used in the range of 0.01 thru/or 20 mass parts to cellulose reed rate 100 mass part. As for aromatic compounds, it is preferred to use it in the range of 0.05 thru/or 15 mass parts to cellulose reed rate 100 mass part, and it is still more preferred to use it in the range of 0.1 thru/or 10 mass parts. Two or more kinds of aromatic compounds may be used together. It adds to aromatic hydrocarbon rings and aromatic property heterocycle is included in the aromatic ring of aromatic compounds.

[0037]As an optical property of a cellulose acylate film, the retardation (R_e) within a field is important. Using an ellipsometer (polarization analysis meter AEP-100: made by Shimadzu Corp.), the retardation within a field is the value which multiplied the refractive index difference in every direction within the field in the wavelength of 632.8 nm by film thickness, and is searched for by the following formula.

Among an $R_e = (n_x - n_y) \times d$ type, n_x is a lateral refractive index, n_y is a refractive index of a lengthwise direction, and d are the thickness of a film.

[0038]It means that there is no optical anisotropy of field inboard, so that the retardation within a field is small. The retardation within a field is determined from the range of 0-300 nm according to a use. The retardation (R_{th}) of a film thickness direction is also an important optical property. The retardation (R_{th}) of a thickness direction multiplies the double reflex of the thickness direction in the wavelength of 632.8 nm by film thickness, and is searched for by the following formula.

Among a $R_{th} = [(n_x + n_y) / 2 - n_z] \times d$ type, n_x is a lateral refractive index, n_y is a refractive index of a lengthwise direction, and n_z are the refractive indices of a thickness direction.

[0039]It means that there is no optical anisotropy of a thickness direction, so that the refractive index of a thickness direction is small. As for R_{th} of a cellulose acylate film, it is preferred that they are 0 nm - 600 nm per 100 micrometers in thickness, and it is still more preferred that they are 0 nm - 400 nm.

[0040]the degree of substitution of an average acyl group — the cellulose reed rate of 2.6-3.0 — and, When a cellulose acylate film is formed from the cellulose reed rate solution which dissolved with the organic solvent which does not contain halogenated hydrocarbon substantially, Before casting a cellulose reed rate solution, it is preferred that a solution does 0.005-2 mass % addition of the remover expressed with the formula (1) or (2).

(1) $(R_1-B-2-O) - n - R_1$ and R_2 among a $1-P(=O)-(OM_1)n_2(2) R_2-B-2-X$ type, Are an alkyl group which is not replaced [the substitution of the carbon numbers 4-40, and], an alkenyl group, an aralkyl group, or an aryl group, and; M_1 , It is an alkaline metal, ammonia, or low-grade alkylamine, and; B_1 and B_2 are divalent connecting groups, X is carboxylic acid or its salt, sulfonic acid, its salt, sulfate ester, or its salt, n_1 is 1 or 2, and; and n_2 are 3- n_1 .

[0041]In the above R_1 and R_2 , butyl, hexyl, octyl, 2-ethylhexyl, nonyl, dodecyl, hexadecyl, octadecyl, eicosanyl, docosanyl, and myricyl are contained in the example of the alkyl group which is not replaced [the substitution of the carbon numbers 4-40, and]. 2-hexenyl, 9-decenyl, and oleyl are contained in the example of the alkenyl group which is not replaced [the substitution of the carbon numbers 4-40 and]. For the example of the aryl group which is not replaced [the substitution of the carbon numbers 4-40, and]. Phenyl, naphthyl, methylphenyl, dimethylphenyl, trimethyl phenyl, Ethylphenyl, propylphenyl, diisopropylphenyl, triisopropyl phenyl, t-butylphenyl, di-t-butylphenyl, tri-t-butylphenyl, isopentylphenyl, octylphenyl, isooctylphenyl, an isononylphenyl, diisononyl phenyl, dodecylphenyl, and isopentadecylphenyl are contained. Below, the example of a remover is shown.

[0042]RZ-1. $C_8H_{17}O-P(=O)-(OH)_2$ RZ-2 $C_{12}H_{25}O-P(=O)-(O.K.)_2$ RZ-3 $C_{12}H_{25}OCH_2CH_2O-P(=O)-(O.K.)_2$ RZ-4. $C_{15}H_{31}(OCH_2CH_2)_5O-P(=O)-(O.K.)_2$ RZ-5 $\{C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_5\}_2-P(=O)-OHRZ-6. \{C_{18}H_{35}(OCH_2CH_2)_8O\}_2-P(=O)-ONH_4$ RZ-7 $3(t-C_4H_9)-C_6H_2-OCH_2CH_2O-P(=O)-(O.K.)_2$ RZ-8 $(iso-C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_5-P(=O)-(O.K.)_2(OH))$ RZ-9. $C_{12}H_{25}SO_3Na$ RZ-10. $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ RZ-11 $C_{17}H_{33}COOHRZ-12 C_{17}H_{33}COOH-N(CH_2CH_2 OH)_3$ RZ-13. $iso-C_8H_{17}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_3-(CH_2)_2SO_3Na$ RZ-14 $(iso-C_9H_{19})-C_6H_3-O-(CH_2CH_2O)_3-(CH_2)_4SO_3Na$ RZ-15 triisopropyl sodium-naphthalenesulfonate RZ-16 Tri-t-butylsodium-naphthalenesulfonate RZ-17. $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$ RZ-18 $C_{12}H_{25}-C_6H_4SO_3$ and NH_4 [0043]As for the amount of the remover used expressed with the formula (1) or (2), it is preferred that it is 0.002 - 2 mass [of a solution] %, it is still more preferred that it is 0.005 - 1 mass %, and it is most preferred that it is 0.01 - 0.5 mass %.

A remover is in the state of a fluid as it is or a solid, and before dissolving, it can be added in a solution with other raw materials. A remover may be added afterwards in the cellulose reed rate solution prepared beforehand.

[0044]In a cellulose reed rate solution, further various additive agents can be added in which stage after preparation from before preparation of a solution if needed. For example, particles can be added and creaking of a film can be prevented. The particles of mineral matter (an example, silica, kaolin, talc, diatomite, quartz, calcium carbonate, barium sulfate, titanium oxide, alumina) are preferred. A thermostabilizer, a spray for preventing static electricity, fire retardant, lubricant, and oils are contained in other additive agents. As a thermostabilizer, the salt of alkaline-earth metals (an example, calcium, magnesium) is typical.

[0045]It is preferred to remove a foreign matter (an example, a non-melted object, garbage, impurity) from a solution before flow casting of a solution using a suitable filtering medium (an example, a wire gauze, flannel). The filter whose filtering accuracy is 0.05-100 micrometers absolutely is preferably used for filtration of a cellulose reed rate solution. As for filtering accuracy, it is still more preferred absolutely that it is 0.5-10 micrometers. As for filtration pressure, it is preferred that it is below 16 kg/cm², it is more preferred that it is below 12 kg/cm², it is still more preferred that it is below 10 kg/cm², and it is most preferred that it is below 2 kg/cm². If a cellulose acylate film base material is formed from the solution which carried out precision filtration, the size recognized in the state of cross Nicol can make the foreign matter over 50 micrometers zero piece on parenchyma per area [of 250 mm]². It is also possible to make a 5-50-micrometer foreign matter or less into 200 per area² of 250 mm. Thus, if foreign matters are reduced, commodity value as a protection film for polarizing plates can be made remarkably high. In the inspection of a foreign matter, a cellulose acylate film is placed between two polarizing plates arranged in the state of cross Nicol, Light is applied from the outside of one polarizing plate, it recognizes from the outside of the polarizing plate of another side under a microscope (it is one 30 times the magnification of this at a transmitted light source), the number of the foreign matters at that time is measured over ten places, and it asks for the number of foreign matters when this evaluation is repeated

5 times.

[0046]The method and equipment which manufacture a cellulose acylate film can use the solution flow casting film production method and solution flow casting film production device with which the conventional cellulose triacetate film manufacture is presented. The dope (cellulose reed rate solution) prepared from the solution tank (iron pot) is once stored with a stock tank, the bubble contained in the dope is defoamed, and the last preparation is carried out. A dope is sent to a pressurization mold die from a dope outlet, for example through the pressurization mold fixed-quantity gear pump which can send the liquid in fixed quantity with high precision at number of rotations. A dope is uniformly cast on the base material of the flow casting part it is running endlessly from the cap (slit) of a pressurization mold die, and a base material exfoliates a half-dry dope film (it is also called a web) from a base material in the separation point carried out about 1 round. Facing across the both ends of the web obtained with a clip, and carrying out width maintenance, it conveys, and dries and conveys [a tenter] by the roll group of a dryer continuously, desiccation is ended, and it rolls round to predetermined length by a winder. The combination of a tenter and the dryer of a roll group changes for the purpose. In the solution flow casting film production method used for a silver halide photosensitive material or the functional protective film for electronic displays, a coater is added in many cases for [other than a solution flow casting film production device] the surface treatment to the base material of an undercoat layer, an antistatic layer, an antihalation layer, or a protective layer.

[0047]It is preferred to manufacture a film by the solvent cast method using the prepared cellulose reed rate solution (dope). A dope is cast on a drum or a band and a film is formed by evaporating a solvent. The dope before flow casting adjusts concentration so that the amount of solid content may become 5 - 40 mass % if needed. As for the surface of a drum or a band, it is preferred to make mirror-finished-surface-form voice. About the flow casting and the drying method in the solvent cast method. A U.S. Pat. No. 2336310 item, said 2367603 No., said 2492078 No., Said 2492977 No., said 2492978 No., said 2607704 No., said 2739069 No., Each gazette of each specification (said 2739070 No., British JP,640731,B, and the 736892 No.), JP,45-4554,B, 49-5614, JP,60-176834,A, 60-203430, and 62-115035 has a statement. As for a dope, it is preferred that skin temperature casts on a drum 10 ** or less or a band.

[0048]A cellulose reed rate solution can be cast into the smooth band top as a base material, or drum lifting as monolayer liquid. Co-casting of two or more cellulose reed rate solutions more than two-layer can also be carried out. When carrying out co-casting of two or more cellulose reed rate solutions, a film can be produced making the solution containing a cellulose reed rate cast, respectively, and making it laminate from two or more flow casting mouths which kept and provided the interval in the direction of movement of the base material. About co-casting, each gazette of JP,61-158414,A, JP,1-122419,A, and 11-198285 has a statement. a film may be manufactured by casting a cellulose reed rate solution from two flow casting mouths (JP,60-27562,B.) Each gazette statement of JP,61-94724,A, 61-947245, 61-104813, 61-158413, and JP,6-134933,A. The flow of a hyperviscous cellulose reed rate solution is wrapped in the cellulose reed rate solution of hypoviscosity, and the flow casting method (JP,56-162617,A statement) of the cellulose acylate film which extrudes simultaneously the quantity and the cellulose reed rate solution of hypoviscosity can also be applied.

[0049]It is also possible to produce a film by performing second flow casting to the side which stripped off the film molded into the base material with the first flow casting mouth using two flow casting mouths, and was in contact with the base material side (JP,44-20235,B statement). The same solution may be sufficient as the cellulose reed rate solution to cast, and a different cellulose reed rate solution may be sufficient as it. What is necessary is just to extrude the cellulose reed rate solution according to the function from each flow casting mouth, in order to give a function to two or more cellulose reed rate layers. In addition to a cellulose reed rate solution, the coating liquid of other stratum functionale (example, glue line, dye layer, antistatic layer, antihalation layer, and UV absorption layer, a polarizing layer) can also be cast simultaneously.

[0050]In conventional monolayer liquid, in order to use required film thickness, it is required to extrude a hyperviscous cellulose reed rate solution at high concentration. In that case, the stability of the cellulose reed rate solution was bad, and it was generated by the solid, and became BUTSU failure, or smoothness was poor, and it became a problem in many cases. In order to improve smoothness and surface state, the solution of the hypoviscosity for the outermost layers and the solution of the hyperviscosity for internal layers can be simultaneously extruded on a base material. It is also possible to be able to attain the reduction of drying load by using a thick cellulose reed rate solution as the result, and to raise the production speed of a film. As for the thickness in the case of co-casting, it is preferred that an outside layer is thinner than an internal layer. 1-50 micrometers is desirable especially preferred, and the thickness of an outside layer is 1-30 micrometers.

[0051]The method of extruding the prepared dope uniformly on a base material from an application-of-pressure die, the method by the doctor blade which adjusts thickness for the dope once cast on the base material with a braid, or the method by the reverse roll coater adjusted with the roll to rotate reversely is employable. Especially the method by an application-of-pressure die is preferred. As an application-of-pressure die, a coat hanger type and a T-die type can be used preferably. The various methods of carrying out flow casting film production of the cellulose triacetate solution known conventionally. (For example, a method given in each gazette of JP,61-94724,A, 61-148013, JP,4-85011,A, 4-286611, 5-185443, 5-185445, 6-278149, and 8-207210) may be adopted. If the difference in a processing condition (for example, boiling point of a solvent) is taken into consideration, the same effect as usual will be acquired.

[0052]As a base material which runs to endless [which is used for manufacturing a cellulose acylate film], the stainless steel belt (band) in which mirror finish was carried out by the surface polish, the drum support to which mirror finish of the surface was carried out by chrome plating, and a band base material are used. As for a base material, in order to obtain the intensity of a cellulose acylate film solution, cooling at 15 ** or less is preferred. As a diameter of drum support, 0.5-5m are preferred, and 1-5m are still more preferred. In flow casting of the drum method, a cellulose reed rate solution is cooled on a drum, a flow casting film is stripped off from a base material, without drying, and after an appropriate time dries. Therefore, since drying time required to strip off compared with the conventional banding method is not needed, flow casting at a high speed is possible. One set or two sets or more of installation may be sufficient as the application-of-pressure die at the time of the flow casting used for manufacture of a cellulose acylate film above a base material. They are one set - three sets preferably. when installing two or more sets, it is versatility at each die about the doped quantity to cast — it may be comparatively alike, and may divide and a dope is sent from two or more precision fixed-quantity gear pumps to a die at each rate. At this time, a cellulose reed rate solution may be divided from the same solution tank, and may be produced independently, and may send the liquid and cast into a flow casting die.

[0053]Desiccation of the dope which was cast on the base material concerning manufacture of a cellulose acylate film and which can be set, How to apply a hot wind from the surface of the web which is generally in the surface side, i.e., a base material top, of a base material (a drum or a belt), Although there are a fluid heat transfer method etc. which contact the method of applying a

hot wind from the rear face of a drum or a belt and the fluid which carried out the temperature control from the rear face of a belt or a drum, heat a drum or a belt with heat transfer, and control skin temperature, a rear-face fluid heat transfer system is preferred. As long as the skin temperature of the base material before being cast is below the boiling point of the solvent used for the dope, what times may be sufficient as it. However, in order to promote desiccation, and in order to make the mobility on a base material lose, it is preferred to set it as a temperature lower 1-10 °C than the boiling point of the solvent with the lowest boiling point of the solvents used.

[0054]As for the drying temperature of a cellulose acylate film, 30-250 °C is preferred, and its 40-180 °C is still more preferred. In order to remove a residual solvent, it may dry further at 50-160 °C. In order to evaporate a remains solvent, it dries by the elevated-temperature wind which changed temperature one by one, and things are preferred. About a drying method, JP,5-17844,B has a statement. According to the method given [the] in a gazette, it is possible to strip off from flow casting and to shorten the time of until. Drying temperature, the amount of drying winds, and drying time change with solvents to be used. According to the kind of use solvent, and combination, a drying condition is chosen suitably. As for the amount of residual solvents of the last result film, it is preferred that it is below 2 mass %, it is still more preferred that it is below 1 mass %, and it is most preferred that it is below 0.5 mass %. The amount of residual solvents needs to be reduced, in order that dimension stability may obtain a good film. Exfoliation time can be shortened by using the aforementioned remover. A cellulose acylate film without aggravation (for example, BUTSU resulting from the nonuniformity of the transverse direction at the time of exfoliation and the scar remainder of gel BUTSU) of surface state can be obtained because the resistance at the time of exfoliation becomes low by a remover.

[0055]In the drying process after exfoliation, it is going to contract a film from a base material to a cross direction by evaporation of a solvent. Contraction becomes large, so that it dries by high temperature. This contraction is preferred when drying controlling as much as possible makes smoothness of the done film good. The method (tenter method) of drying a dry whole process or some processes crosswise with a clip from this point, for example, carrying out width maintenance of the width both ends of a web as shown in JP,62-46625,A is preferred.

[0056]Although the speed which manufactures a cellulose acylate film changes also with the length of a belt, a drying method, and dope solvent composition, it will almost be determined by the quantity of the residual solvent in the time of exfoliating a web from a belt. When the solvent concentration near the belt surface of a dope film is too high and it exfoliates, a dope remains in a belt and it interferes with the next flow casting. Therefore, there must not be any exfoliation remainder by any means. The web intensity which bears the power of exfoliating is needed. The amount of residual solvents in an exfoliation time changes also with a belt or drying methods in drum lifting. Rather than the method of applying a wind and drying from the dope surface, the method of carrying out heat transfer from a belt or a drum rear face can reduce the amount of residual solvents effectively.

[0057]The method (it indicates in each gazette of JP,62-115035,A, JP,4-152125,A, 4-284211, 4-298310, and 11-48271) of extending crosswise positively may be adopted. The manufactured film is extended in order to make the retardation values within a field of a cellulose acylate film into a high value. Extension of a film is carried out under ordinary temperature or heating conditions. As for cooking temperature, it is preferred that it is below the glass transition temperature of a film. Uniaxial stretching may be sufficient as extension of a film, and biaxial stretching may be sufficient as it. The film is effective, when it can extend by the processing under desiccation and especially a solvent remains. For example, the speed of the transportation roller of a film is adjusted, and a film will be extended, if a film strips off and the coiling speed of a film is made quicker than speed. It conveys holding the width of a film by a tenter, and a film can be extended also by extending the width of a tenter gradually. A drawing machine can be used and extended after desiccation of a film (uniaxial stretching using a long drawing machine preferably). As for the draw magnification (ratio of the increment by the extension to the length of a yuan) of a film, it is preferred that it is 10 to 30%. The process from flow casting to post-desiccation may be under an air atmosphere, and may be under inert gas atmospheres, such as nitrogen gas. The winder concerning manufacture of a cellulose acylate film can use the machinery generally used. It can roll round by the constant tension method, the constant calibrated wrench method, the taper tension method, or the program tension controlling method of internal stress regularity.

[0058]The range of the thickness of the cellulose acylate film of completion (after desiccation) is usually 5-500 micrometers, and the range of it is 10-250 micrometers preferably. As a base material of an acid-resisting film, the range of 75-200 micrometers is the most preferred. A film adjusts the slit gap, and the extrusion pressure and base material speed from a die of the cap of solids concentration and a die which are contained in a dope so that it may become desired thickness. As for the manufacturing installation of a cellulose acylate film, it is preferred to wash at ordinary temperature after cellulose acylate film manufacture using a specific penetrant remover. A swelling preparation device at the time of producing a cellulose reed rate solution in the manufacturing process of a cellulose reed rate solution, Piping which connects between ordinary temperature, cooling or a high-temperature-high-pressure dissolving device, the inside of flow casting GISA cast continuously and its flow casting mouth, and these devices and also a filter, the stock tank which stores a cellulose reed rate solution temporarily, a concentration device, and stirring / mixing device which adds and stirs various additives are used. After producing a cellulose acylate film using a cellulose reed rate solution, these manufacturing installations need to wash the used manufacturing installation, in order to produce the following cellulose reed rate solution and to produce a cellulose acylate film.

[0059]By performing the surface treatment of a cellulose acylate film, improvement in adhesion with a cellulose acylate film and each class provided on it can be attained. As a surface treatment, glow discharge processing, UV irradiation treatment, corona treatment, flame treatment, acid, or alkali treatment is employable. With glow discharge processing, it carries out under the low pressure gas (what is called low-temperature plasma) of 10^{-3} - 20Torr.

[0060]When using an acid-resisting film as a protection film of a polarizing plate, in order to improve an adhesive property with light polarizer, it is preferred to provide a hydrophilic binder layer in the surface. In the example of a hydrophilic binder, it is - COOM basis (M). the vinyl acetate maleic acid copolymer compound containing the positive ion of monovalence, and a hydrophilic cellulosic (an example.) Methyl cellulose, carboxymethyl cellulose, hydroxyalkyl cellulose, a polyvinyl alcohol derivative (an example and a vinyl acetate vinyl alcohol copolymer.) A polyvinyl acetal, a polyvinyl formal, polyvinyl benzal, a naturally-occurring-polymers compound (an example, gelatin, casein, gum arabic), and a hydrophilic group content polyester derivative (an example, a sulfone group content polyester copolymer) are contained.

[0061]When using an acid-resisting film as a protection film of a polarizing plate, it is preferred to provide the antistatic layer which contains a conductive material further. As a conductive material, conductive metallic oxide and a conductive polymer are preferred. The transparent conductive film by vacuum evaporation or sputtering may be sufficient. The outermost layer may be sufficient as a conductive layer, and a problem does not have an internal layer, either. As for a conductive layer, it is preferred

that resistance is $10^0 - 10^{12}$ ohm-cm, and it is especially preferred that they are $10^0 - 10^{10}$ ohm-cm. ZnO, TiO₂, SnO₂, and aluminum₂O₃, In₂O₃, SiO₂, MgO, BaO, MoO₃, and V₂O₅ is contained in the example of conductive metallic oxide. ZnO, SnO₂, and V₂O₅ is preferred. It may be with these multiple oxides. As a heteroatom of a multiple oxide, aluminum, In, Ta, Sb, Nb, a halogen atom, and Ag are preferred. The addition of a heteroatom has preferred 0.01-mol % thru/or 25-mol% of range. Crystallinity may be sufficient as a conductive metal compound, and it may be amorphous. A gestalt may be spherical, or may be needlelike, or the shape of a scale or the shape of sol may have as it. As for primary particle diameter, not less than 100 Å 0.2 micrometer is preferred. As for the major axis of the higher order structure of floc, it is preferred that the granular material which has specific not less than 300 Å structure which is 6 micrometers or less is included in the antistatic layer 20% or less 0.01% or more with the volume fraction. The amount of the conductive particle used has preferred 0.01-5.0 g/m², and its 0.005 - 1 g/m² is especially preferred. As for the volume resistivity of a conductive metal compound, it is preferred that they are 10^{-6} ohm-cm - 10^5 ohm-cm, and it is still more preferred that they are 10^{-6} ohm-cm - 10^2 ohm-cm.

[0062] A binder is distributed in an antistatic layer and a conductive particle is used for it. The polymer which has film forming property is used as a binder for distribution of a conductive particle. the example of a binder — protein (an example, gelatin, casein) and a cellulosic (an example.) Carboxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, an acetyl cellulose, diacetyl cellulose, triacetyl cellulose, and polysaccharide (an example and dextran.) agar, sodium alginate, the derivative of starch, and synthetic polymer (an example.) Polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate, polyacrylic ester, polymethacrylic acid ester, polystyrene, polyacrylamide, Poly N-vinyl pyrrolidone, polyester, polyvinyl chloride, and polyacrylic acid are contained. As a conductive polymer, a poly aniline derivative, a poly thiophene derivative, a polypyrrole derivative, and a polyacetylene derivative may be used. The salt of polypyrrole, especially polystyrene sulfonate and polypyrrole is preferred.

[0063] One on a cellulose acylate film of layers can be made to contain a sliding agent. It is preferred to make the outermost layer contain a sliding agent. For the example of a sliding agent, polyorganosiloxane (JP,53-292,B statement), higher fatty acid amide (U.S. Pat. No. 4275146 item specification statement) and higher-fatty-acid ester (the British JP,927446,B specification.) Each gazette statement of JP,58-33541,B, JP,55-126238,A, and 58-90633, Higher-fatty-acid metal salt (U.S. Pat. No. 3933516 item specification statement), Ester (WO 90108115.No. 8 specification statement) of higher fatty acid and higher alcohol containing ester (JP,58-50534,A statement) and the branched alkyl group of straight chain higher fatty acid and straight chain higher alcohol is contained. The above-mentioned higher-fatty-acid ester is ester of fatty acid of the carbon numbers 10-24, and alcohol of the carbon numbers 10-24.

[0064] It is preferred to use a mat agent for the improvement of an adhesive property-proof under the smoothability and high humidity of a cellulose acylate film. As for a cellulose acylate film, it is preferred that the average height of the surface projection is 0.005-10 micrometers, and it is still more preferred that it is 0.01-5 micrometers. Although a projection is so good that a large number [a projection / the surface], if there are more than needed, it will pass through it, and it causes IZU. [many] As for the content of a mat agent, when forming a projection by the globular form or an infinite form mat agent, it is still more preferred that they are ** with preferred it being 0.5 - 600 mg/m² and 1 - 400 mg/m². An inorganic substance or an organic matter can be used as a mat agent. Two or more kinds of mat agents may be mixed and used.

[0065] As an inorganic mat agent, the impalpable powder of an inorganic substance (an example, barium sulfate, manganese colloid, a titanium dioxide, strontium sulfate barium, silica dioxide) is used. A silica dioxide (for example, synthetic silica obtained from gelling of wet process or silicic acid) or the titanium dioxide (titanium scoria and sulfuric acid generate) of a rutile type or an anatase is also used as a mat agent. After grinding an inorganic substance [that particle diameter is comparatively large (for example, not less than 20 micrometers)], it is obtained also by classifying (for example, oscillating filtration, pneumatic elutriation). The grinding fraction of polymer can be used as an organic mat agent. Polytetrafluoroethylene, cellulose acetate, polystyrene, polymethylmethacrylate, polypill methacrylate, polymethyl acrylate, polyethylene carbonate, and starch are contained in the example of polymer. The polymer used as the ball type with polymer, the spray-drying method, or dispersion method compounded with the suspension polymerization method can be used.

[0066] [Low refractive index layer] The refractive index of a low refractive index layer is lower than a base material. As for a refractive index, it is preferred that it is the range of 1.2-1.7, and it is still more preferred that it is the range of 1.2-1.5. A low refractive index layer is formed from the mixture of polymer with a low refractive index, or a compound and polymer with a low refractive index. A low refractive index can also be attained by forming uniformly the microvoid which consists of the air or the vacuum of size below the wavelength of light as indicated to JP,9-288201,A. A fluorine compound or a silicon compound is used as a compound with a low refractive index. A fluorine compound and a silicon compound may be used together. The organic substitution silicon system compound of a silicon compound expressed with a following formula is preferred.

[0067] R1 and R2 among an R1aR2bSiX_{4-(a+b)} type, Are an alkyl group, an alkenyl group, or an aryl group, and, respectively; X, It is a substituent which is chosen from the group which consists of an alkoxy group, an alkoxy alkoxy group, a halogen atom, and an acyloxy group and which can be hydrolyzed; a and b are 0, 1, or 2, respectively, and a+b is 1 or 2. The alkyl group, the alkenyl group, and the aryl group may have a substituent (an example, a halogen atom, an epoxy group, amino **, mercapto, methacryloxy, cyano). The hydrolysis product of the above-mentioned silicon compound may be used.

[0068] The polymer which polymerized and formed the monomer which has a fluorine atom as a fluorine compound used for a low refractive index layer is preferred. the example of a monomeric unit — fluoroolefins (an example and fluoroethylene.) Vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, hexafluoro ethylene, Hexafluoropropylene, a perfluoro 2,2-dimethyl- 1,3-JIOKI sole, the portion of acrylic acid (meta) or full fluorination alkyl ester derivatives and completeness, or partial fluorination vinyl ether is contained. A copolymer may be compounded from two or more kinds of monomers.

[0069] The copolymer of a fluorine-containing monomer and the monomer which does not contain a fluorine atom may be used. the example of the monomer which does not contain a fluorine atom — olefins (an example and ethylene.) propylene, isoprene, VCM/PVC, a vinylidene chloride, and acrylic ester (an example.) Methyl acrylate, methyl acrylate, ethyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, methacrylic acid ester (an example, methyl methacrylate, and ethyl methacrylate.) Butyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, styrene, A styrene derivative (an example, divinylbenzene, vinyltoluene, alpha-methylstyrene), vinyl ether (an example, the methyl vinyl ether) and vinyl ester (an example.) Vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl cinnamic acid, acrylamide (an example, N-tert-butylacrylamide, N-cyclohexylacrylamide), methacrylamide, and an AKURIRO 2 tolyl derivative are contained. ** can be mentioned.

[0070] The low refractive index layer can also distribute and form the particles of an inorganic compound with a small refractive index (an example, magnesium fluoride, fluorite, silicon dioxide) in a polymer binder. As a polymer binder, polyurethane, SBR, a

polysiloxane, or an acrylic resin is preferred. Especially the acrylic resin that is obtained from polyfunctional monomer (an example, dipentaerythritol hexaacrylate) and over which the bridge was constructed highly is preferred.

[0071][Anti-glare layer] It has detailed unevenness on the surface and an anti-glare layer with the larger refractive index than a base material can be provided in an acid-resisting film. In addition to the raw material which forms the hard court layer mentioned later, an anti-glare layer can be formed by the high-refractive-index monomer or high-refractive-index inorganic matter particles. A bis(4-methacryloyl thiophenyl)sulfide, vinyl naphthalene, vinyl phenylsulfide, and a 4-meta-KURIROKISHI phenyl-4'-methoxyphenyl thioether are contained in the example of a high-refractive-index monomer. High-refractive-index inorganic matter particles have a preferred particle with a particle diameter of 100 nm or less which consists of an oxide of the metal chosen from titanium, aluminum, indium, zinc, tin, and antimony. As for particle diameter, it is still more preferred that it is 50 nm or less. TiO_2 and aluminum $_2\text{O}_3$, In_2O_3 , ZnO , SnO_2 , and Sb_2O_3 and ITO are contained in the example of a metallic oxide. As for the addition of inorganic particles, it is preferred that it is 10 thru/or 90 mass % [of the anti-glare layer whole quantity] %, and it is still more preferred in it being 20 thru/or 80 mass %.

[0072]Resin or the mat particles of an inorganic compound are used for an anti-glare layer for the purpose of the prevention from reflectance aggravation by interference of anti-dazzle property grant and a hard court layer, and irregular color prevention. As for the mean particle diameter of mat particles, 1.0 thru/or 10.0 micrometers is preferred, and its 1.5 thru/or 5.0 micrometers are still more preferred. As for the mat particles of particle diameter smaller than the binder thickness of an anti-glare layer, it is preferred that it is less than 50% of the whole mat particle. Particle size distribution can be measured by the Coulter counter method, a centrifuge, etc. However, particle size distribution is converted into particle number distribution, and is examined. As for the thickness of an anti-glare layer, 0.5 thru/or 10 micrometers is preferred, and its 1 thru/or 5 micrometers are still more preferred.

[0073][Hard court layer] A hard court layer can be provided in an acid-resisting film. A hard court layer has pencil hardness higher than a base material, its refractive index is smaller than an anti-glare layer, and it is preferred for size to come and to have a thickness of 3 microns or more from a low refractive index layer. As for the pencil hardness of a hard court layer, it is preferred that it is more than H, it is still more preferred that it is more than 2H, and it is most preferred that it is more than 3H. The refractive index of a hard court layer has the preferred range of 1.45-2.0, and its range of 1.5-1.8 is still more preferred. A hard court layer can be formed as the layer which consists of organic compounds, such as polymer which has the layer, saturated hydrocarbon, or polyether which consists of an inorganic compound which is mainly concerned with a silicon dioxide as a main chain, or a layer by which inorganic matter/organic compound was hybridized. It is preferred that it is especially a layer which consists of polymer which has saturated hydrocarbon as a main chain. As for polymer, it is preferred to construct the bridge. As for the polymer which has saturated hydrocarbon as a main chain, it is preferred to obtain by the polymerization reaction of an ethylene nature unsaturated monomer. In order to obtain the binder polymer which is constructing the bridge, it is preferred to use the monomer which has two or more ethylene nature unsaturation groups.

[0074]For the example of the monomer which has two or more ethylene nature unsaturation groups, ester (an example and ethylene glycol di(metha)acrylate.) of polyhydric alcohol and acrylic acid (meta-) 1, 4-JIKURO hexane diacrylate, pentaerythritol tetra (meta) acrylate, Penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Trimethylolethane tri (metha)acrylate, dipentaerythritol tetra (meta) acrylate, Dipentaerythritol penta (meta) acrylate, pentaerythritol hexa (meta) acrylate, 1,2,3-cyclohexane tetra methacrylate, polyurethane polyacrylate, polyester polyacrylate, vinylbenzene, and its derivative (an example.) 1,4-divinylbenzene, 4-vinylbenzoic acid-2-acryloyl ethyl ester, 1,4-divinylcyclohexanone, a vinylsulfone (an example, a divinylsulfone), acrylamide (an example, methylenebis acrylamide), and methacrylamide are contained. As for the polymer which has polyether as a main chain, it is preferred to compound by the ring-opening-polymerization reaction of a polyfunctional EPOSHIKI compound. It is necessary to stiffen the monomer which has these ethylene nature unsaturation groups by the polymerization reaction by after-spreading ionizing radiation or heat.

[0075]In addition to it instead of the monomer which has two or more ethylene nature unsaturation groups, the structure of cross linkage may be introduced into binder polymer by the reaction of a cross-linking group. An isocyanate group, an epoxy group, an aziridine group, an oxazoline group, an aldehyde group, a carbonyl group, a hydrazine group, a carboxyl group, a methylol group, and an active methylene group are contained in the example of a cross-linking functional group. Vinylsulfonic acid, an acid anhydride, a cyanoacrylate derivative, melamine, etherification methylol, ester and urethane, and a metal alkoxide like a tetramethoxy silane can also be used as a monomer for introducing the structure of cross linkage. Like a block isocyanate group, the functional group which shows cross-linking may be used as a result of a decomposition reaction. Reactivity may be shown as a result of not only the above-mentioned compound but the above-mentioned functional group's decomposing a crosslinking group in this invention. It is necessary to make the compound which has these crosslinking groups construct a bridge with spreading post heating etc.

[0076]In a hard court layer, in order to raise the hardening intensity of regulation of a refractive index, or a film, inorganic particles may be added. As inorganic particles, a thing of 0.5 micrometer or less has a preferred mean grain size, and especially a thing of 0.2 micrometer or less is preferred. As inorganic particles, silica dioxide particles, titanium dioxide particles, aluminum oxide particles, Tin oxide particles, a calcium carbonate particle, barium sulfate particles, talc, kaolin, and calcium sulfate particles are raised, and silica dioxide particles, titanium dioxide particles, and especially aluminum oxide particles are preferred. As for the addition of inorganic particles, it is preferred that it is 10 thru/or 90 mass % of the total mass of a hard court layer, it is still more preferred in it being 20 thru/or 80 mass %, and 30 thru/or especially 60 mass % are preferred. As for hard court layer thickness, it is preferred that it is 1-30 micrometers, it is still more preferred that it is 1-20 micrometers, and it is most preferred that it is 2-15 micrometers.

[0077][Quantity and medium refractive index layer] As for the refractive index of a high refractive index layer, it is preferred that it is 1.65 thru/or 2.40, and it is still more preferred that it is 1.70 thru/or 2.20. The refractive index of a medium refractive index layer is adjusted so that it may become a value between the refractive index of a low refractive index layer, and the refractive index of a high refractive index layer, and it is preferred that it is 1.55 thru/or 1.80. As for Hayes of a high refractive index layer and a medium refractive index layer, it is preferred that it is 3% or less.

[0078]As for a medium refractive index layer and a high refractive index layer, it is preferred to form using polymer with a comparatively high refractive index. The polyurethane obtained at the reaction of polystyrene, a styrene copolymer, polycarbonate, melamine resin, phenol resin, an epoxy resin and an annular (alicyclic or aromatic series) isocyanate, and polyol is contained in the example of polymer with a high refractive index. The polymer which has other annular (aromatic series, heterocycle, alicyclic) bases, and the polymer which has halogen atoms other than fluoride as substituents also have a high

refractive index. Polymer may be formed by the polymerization reaction of the monomer which introduced the double bond and enabled radical hardening.

[0079]Inorganic particles with a high refractive index may be distributed in the above-mentioned monomer, an initiator, the silicon compound by which organic substitution was carried out, or the above-mentioned polymer. As inorganic particles, a metal (an example, aluminum, titanium, a zirconium, antimony) oxide is preferred. When using a monomer and an initiator, it is stiffening a monomer by the polymerization reaction by ionizing radiation or heat after spreading, and the medium refractive index layer and high refractive index layer which are excellent in damage resistance or adhesion can be formed. As for the mean particle diameter of inorganic particles, it is preferred that it is 10 thru/ or 100 nm.

[0080]From the organic metallic compound which has film formation ability, a high refractive index layer or a medium refractive index layer may be formed. It can distribute to a suitable medium or the liquefied thing of an organic metallic compound is preferred. the example of an organic metallic compound — metal alcoholate (an example and titaniumtetraethoxide.) Titanium tetra-*i*-propoxide, titanium tetra-*n*-propoxide, Titanium tetra-*n*-butoxide, titanium tetra-*sec*-butoxide, Titanium tetra-*tert*-butoxide, aluminum NIUMTORI ethoxide, Aluminum tri-*i*-propoxide, aluminum tributoxide, Anti MONTORI ethoxide, antimony tributoxide, zirconiumtetraethoxide, Zirconium tetra-*i*-propoxide, zirconium tetra-*n*-propoxide, Zirconium tetra-*n*-butoxide, zirconium tetra-*sec*-butoxide, zirconium tetra-*tert*-butoxide and chelate compound (an example.) Di-isopropoxy titanium bisacetylacetonate, di-butoxy titanium bisacetylacetonate, Di-ethoxy titanium bisacetylacetonate, a screw acetylacetone zirconium, aluminum acetylacetonate, aluminum di-*n*-butoxide monoethylacetoacetate, aluminum di-*i*-propoxide mono methyl acetoacetate, The activity inorganic polymer which uses tri-*n*-butoxide zirconium monoethyl acetoacetate, organic acid salt (an example, zirconyl ammonium carbonate), and a zirconium as the main ingredients is contained.

[0081]A damp proof course, an antistatic layer, and a protective layer may be further provided in an acid-resisting film. It is preferred to provide a protective layer especially on a low refractive index layer. A protective layer functions as a slip layer or a preventable contamination layer. the example of the sliding agent used for a slip layer — polyorganosiloxane (an example and poly dimethylsiloxane.) A polydiethyl siloxane, a polydiphenyl siloxane, a poly methylphenyl siloxane, alkyl modification poly dimethylsiloxane and natural wax (an example and carnauba wax.) A candelilla wax, jojoba oil, a rice wax, haze wax, the beeswax, lanolin, a spermaceti, a montan wax, and petroleum wax (an example and paraffin wax.) microcrystallin wax and a synthetic wax (an example and polyethylene wax.) the Fischer Tropsch wax and high-class fat fatty acid amide (an example.) Steer RAMIDO, olein amide, N, and N'-methylenebis steer RAMIDO, higher-fatty-acid ester (an example, methyl stearate, and butyl stearate.) glycerol monostearate, sorbitan monooleate, and higher-fatty-acid metal salt (an example.) Zinc stearate and fluoride content polymer (an example, perfluoro main chain type perfluoro polyether, perfluoro side chain type perfluoro polyether, denaturing alcohol perfluoro polyether, isocyanate denaturation perfluoro polyether) are contained. In a preventable contamination layer, a fluorine-containing hydrophobic compound (an example, fluorine-containing polymer, a fluorine-containing surface-active agent, fluorine-containing oil) is added. In order to keep the thickness of a protective layer from influencing an acid-resisting function, it is preferred that it is 20 nm or less, and it is still more preferred in it being 10 nm.

[0082]Each class of an acid-resisting film can be formed by spreading with a dip coating method, the air knife coat method, the curtain coat method, the roller coat method, the wire bar coat method, the gravure coating method, or an extrusion die coating method (U.S. Pat. No. 2681294 item specification statement). Two or more layers may be applied simultaneously. About the method of simultaneous spreading, each specification (a U.S. Pat. No. 2761791 item, said 2941898 No., said 3508947 No., and the 3526528 No.) and Yuji Harasaki work, coating engineering, 253 pages, and Asakura Publishing (1973) have a statement.

[0083]An acid-resisting film is applied to an image display device like a liquid crystal display (LCD), a plasma display panel (PDP), an electroluminescence display (ELD), or a cathode-ray tube display (CRT). When an acid-resisting film has a transparent substrate, the transparent substrate side is pasted up on the picture display surface of an image display device.

[0084]

[Example][Example 1]

(1) Stirring following components other than cellulose triacetate to the 20-*i*. solution tank made from stainless steel which has preparation agitating blades of the cellulose triacetate solution for inner layers well, the cellulose triacetate granular material was gradually added to it, and it taught it so that the whole might be set to 10 kg. It allowed to stand at the room temperature (25 **) after addition for 3 hours, and cellulose triacetate was swollen. As for all of the methylene chloride which is a solvent, methanol, and *n*-butanol, the water content used the following [0.2 mass %].

[0085]

----- The ingredient of a cellulose triacetate solution. -----

-----, a cellulose triacetate granular material (the degree 2.83 of substitution, the viscosity average degree of polymerization 320, and water content 0.4 mass %) with a mean particle diameter of 2 mm Viscosity 305 mPa·s of 6 mass [in a methylene chloride solution] %. 20 mass parts Methylene chloride 54.4 mass parts . methanol 10.2 mass parts *n*-butanol . 3.4 mass parts . dipentaerythritol hexa acetate (plasticizer A). Six mass parts (2,4-bis-(*n*-octylthio)-6-(4-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylanilino)-1,3,5-triazine (UV agent a) Triphenyl phosphate (plasticizer B) Six mass parts Silica particle with a particle diameter of 20 nm 0.1 mass part

0.1 mass parts . 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-*tert*-buthylphenyl)-5-KURORU benzotriazol (UV agent b) 0.1 mass part 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-*tert*-amyl phenyl)-5-KURORU benzotriazol (UV agent c). 0.1 mass parts C₁₂H₂₅OCH₂CH₂O-P(=O)-(O.K.) 20.05 mass part -----[0086]

(2) The cellulose triacetate solution obtained by preparation (1) of the cellulose triacetate dope for inner layers is sent with a screw pump, 180 ** and 1Mpa — warming — the pressurized heating section was cooled at back 50 ** passed for 3 minutes, it filtered absolutely through the filter paper (the Toyo Roshi Kaisha, Ltd. make, #63) with a filtering accuracy of 0.01 mm, and the cellulose triacetate dope for inner layers was produced.

[0087]

(3) In preparation of the cellulose triacetate solution for inner layers of the preparation above (1) of the cellulose triacetate dope for outer layers, The cellulose triacetate dope for outer layers was similarly produced except changing cellulose triacetate into 19 mass parts, and changing a methylene chloride into 55.4 mass parts.

[0088]

(4) The produced dope by the production above (2) and (3) of a cellulose acylate film base material, The cellulose reed rate dope for inner layers using a three-layer co-casting die inside, It has arranged so that the cellulose reed rate dope for outer layers may become both outsides, and after making it breathe out simultaneously and carrying out multistory flow casting on a metallic

support body, the flow casting film was stripped off from the base material, it dried and the cellulose acetate film layered product (thickness of a inner layer: 74 micrometers, thickness: 3 micrometer of each surface layer) of three layer systems was manufactured. After drying at 130 °C at 70 °C for 5 minutes for 3 minutes, the film was stripped off from the glass plate, and it dried gradually in 30 minutes, 160 °C of solvents were evaporated, and the 80-micrometer-thick cellulose acylate film base material was produced. Thus, the base material was able to be manufactured at the process which does not contain halogenated hydrocarbon at all.

[0089](5) Heat cross-linking fluorine-containing polymer of the preparation refractive indices 1.42 of the coating liquid for low refractive index layers (JN-7228 and 6% of solids concentration) the product 210g made from JSR — silica — sol (MEK-ST and the mean particle diameter of 10-20 nm) Solids concentration 30 mass %, the product 18g made from Nissan Chemicals, and 200 g of methyl ethyl ketone were filtered with the filter made from polypropylene with the aperture of 1 micrometer after addition and stirring, and the coating liquid for low refractive index layers was prepared.

[0090](6) Used and applied the bar coating machine, heated the coating liquid for low refractive index layers for 10 minutes at 120 °C after 5-minute desiccation at 80 °C, polymer was made to construct a bridge on the production cellulose acylate film base material of an acid-resisting film, the 0.1-micrometer-thick low refractive index layer was formed, and the acid-resisting film was produced. The refractive index of the low refractive index layer was 1.42.

[0091][Example 2]

(1) Stirring following components other than cellulose triacetate to the 20-l. solution tank made from stainless steel which has preparation agitating blades of a cellulose triacetate solution well, the cellulose triacetate granular material was gradually added to it, and it taught it so that the whole might be set to 10 kg. After addition, it allowed to stand at the room temperature (25 °C) for 3 hours, and cellulose triacetate was swollen. As for all of methyl acetate which is a solvent, cyclopentanone, acetone, methanol, and ethanol, the water content used the following [0.2 mass %].

[0092]

-----, The ingredient of a cellulose triacetate solution. -----
-----, a cellulose triacetate granular material (the degree 2.83 of substitution, the viscosity average degree of polymerization 320, and water content 0.4 mass %) with a mean particle diameter of 2 mm Viscosity 305 mPa·s of 6 mass [in a methylene chloride solution] %. 20 mass parts Methyl acetate 43 mass parts Cyclopentanone . ten mass parts Acetone Five mass parts Methanol . five mass parts . ethanol . Five mass parts (2,4-bis-(n-octylthio)-6-(4-hydroxy-3,5-di-tert-butylanilino)-1,3,5-triazine (UV agent a)) Triphenyl phosphate (plasticizer B) Twelve mass parts Silica particle with a particle diameter of 20 nm 0.1 mass part

0.1 mass parts 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)-5-KURORU benzotriazol (UV agent b) 0.1 mass part 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-tert-amyl phenyl)

-5-KURORU benzotriazol (UV agent c) 0.1 mass part $C_{12}H_{25}OCH_2CH_2O-P(=O)(O.K.)$ 20.05 mass part -----

[0093]

(2) The cellulose reed rate solution of preparation (1) of a cellulose triacetate dope was sent with the screw pump, and the cooling part was passed so that it might become for 3 minutes at -70 °C. Cooling was carried out using the -80 °C refrigerant cooled with the freezer. And the solution obtained by cooling was transported to the container made from stainless steel, and was stirred at 50 °C for 2 hours. And it filtered absolutely through the filter paper (the Toyo Roshi Kaisha, Ltd. make, #63) with a filtering accuracy of 0.01 mm.

[0094]

(3) The dope obtained by production (2) of the cellulose acylate film base material was warmed at 50 °C, and it cast on the mirror plane stainless steel base material through flow casting GISA. Base material temperature is 10 °C and flow casting speed set the application width to 100 cm by a part for 30-m/. Desiccation ventilated a 55 °C drying wind. It stripped off from the mirror plane stainless steel base material 10 minutes afterward, it dried at 110 °C, 10 minutes, and also 150 °C after an appropriate time for 30 minutes, and the cellulose acylate film base material (80 micrometers of thickness) was produced. This base material was able to be manufactured at a quicker flow casting speed as compared with the conventional flow casting method.

[0095](3) The acid-resisting film was produced like Example 1 except having used the cellulose acylate film base material in which the acid-resisting film carried out production production.

[0096][Example 3]

(1) the preparation zirconia content UV curing type hard court liquid (DESORAITO Z7401 and the product made by JSR.) of the coating liquid for anti-glare layers It is a mixture () of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate to 48% of solids concentration, the zirconia content of 71%, and the about 20-nm mean particle diameter of 278 g. [DPHA and] The Nippon Kayaku Co., Ltd. make 120g and 7.7 g of photopolymerization initiators (IRGACURE 907, Ciba-Geigy make) were added, and methyl-ethyl-ketone/cyclohexanone =50 / 50% of mixed solvent 355g was added. further — this solution — a bridge construction polystyrene particle (trade name: — SX-200H.) with a mean particle diameter of 2 micrometers The Soken Chemical & Engineering make 10g was added, and it stirred at 5000 rpm by high-speed DISUPA for 1 hour, and after carrying out uniform dispersion, it filtered with the filter made from polypropylene with the aperture of 30 micrometers, and the coating liquid for anti-glare layers was prepared.

[0097](2) On the cellulose acylate film base material produced in production examples 1 of the acid-resisting film, Apply the prepared coating liquid for anti-glare layers using a bar coating machine, and After 120 °C desiccation, Using the air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 160 W/cm, it irradiated with the ultraviolet rays of illumination 400 mW/cm² and dose 300 mJ/cm², the coating layer was stiffened, and the 1.4-micrometer-thick anti-glare layer was formed. The refractive index of the anti-glare layer was 1.61. Applied the coating liquid for low refractive index layers prepared in Example 1 using the bar coating machine on the anti-glare layer, and heated for 10 minutes at 120 °C after 5-minute desiccation at 80 °C, polymer was made to construct a bridge, the 0.1-micrometer-thick low refractive index layer was formed, and the acid-resisting film was produced.

[0098][Example 4]

(1) The acid-resisting film was produced like Example 3 except having used the cellulose acylate film base material produced in production examples 2 of the acid-resisting film.

[0099][Example 5]

(1) the preparation silica content UV curing type hard court liquid (DESORAITOKZ7526 and the product made by JSR.) of the coating liquid for hard court layers After dissolving in the mixed solvent 400g of methyl-ethyl-ketone/cyclohexanone =50 / 50

mass % and agitating 72% of solids concentration, the silica content of 38%, and the 20-nm mean particle diameter of 347 g, it filtered with the filter made from polypropylene with the aperture of 1 micrometer, and the coating liquid for hard court layers was prepared.

[0100]

(2) On the cellulose acylate film base material produced in production examples 1 of the acid-resisting film, Apply the prepared coating liquid for hard court layers using a bar coating machine, and After 120 ** desiccation, Using the air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 160 W/cm, it irradiated with the ultraviolet rays of illumination 400 mW/cm² and dose 300 mJ/cm², the coating layer was stiffened, and the 6-micrometer-thick hard court layer was formed. The refractive index of the hard court layer was 1.53. On a hard court layer, the coating liquid for anti-glare layers prepared in Example 3 is applied using a bar coating machine, After drying [120 **], using the 160W/cm air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics), it irradiated with the ultraviolet rays of illumination 400 mW/cm² and dose 300 mJ/cm², and the coating layer was stiffened, and the 1.4-micrometer-thick anti-glare layer was formed. On the anti-glare layer, applied the coating liquid for low refractive index layers prepared in Example 1 using the bar coating machine, and heated for 10 minutes at 120 ** after 5-minute desiccation at 80 **, polymer was made to construct a bridge, the 0.1-micro-thick low refractive index layer was formed, and the acid-resisting film was produced.

[0101][Example 6]

(1) The acid-resisting film was produced like Example 5 except having used the cellulose acylate film base material produced in production examples 2 of the acid-resisting film.

[0102][Example 7]

(1) On the cellulose acylate film base material produced in production examples 1 of the acid-resisting film, The coating liquid for hard court layers prepared in Example 5 is applied using a bar coating machine, After drying [120 **], using the air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 160 W/cm, it irradiated with the ultraviolet rays of illumination 400 mW/cm² and dose 300 mJ/cm², and the coating layer was stiffened, and the 6-micrometer-thick hard court layer was formed. On the hard court layer, applied the coating liquid for low refractive index layers prepared in Example 1 using the bar coating machine, and heated for 10 minutes at 120 ** after 5-minute desiccation at 80 **, polymer was made to construct a bridge, the 0.1-micro-thick low refractive index layer was formed, and the acid-resisting film was produced.

[0103][Example 8]

(1) The acid-resisting film was produced like Example 7 except having used the cellulose acylate film base material produced in production examples 2 of the acid-resisting film.

[0104][Example 9]

(1) The preparation titanium dioxide of a titanium dioxide dispersed matter (primary-particle mass average grain size: 50 nm) Refractive-index 2.70 30 mass part, anionic diacrylate monomer (trade name: PM21, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) 5.0 mass part, The Sand grinder distributed cationic methacrylate monomer (trade name: DMAEA, Kohjin Co., Ltd. make) 0.2 mass part and methyl-ethyl-ketone 65.2 mass part, and the titanium dioxide dispersed matter was prepared.

[0105](2) 0.07g of photopolymerization initiators (IRGACURE 907, Ciba-Geigy make) and 0.02 g of photosensitizers (the kaya cure DETX, the Nippon Kayaku Co., Ltd. make) were dissolved in 125.2g of preparation cyclohexanone and 37.2 g of methyl ethyl ketone of the coating liquid for high refractive index layers. 13.4g of titanium dioxide dispersed matters and the mixture of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate () which were prepared [DPHA and] After adding the Nippon Kayaku Co., Ltd. make 0.76g and stirring for 40 minutes at a room temperature, it filtered with the filter made from polypropylene with the aperture of 1 micrometer, and the coating liquid for high refractive index layers was prepared.

[0106](3) On the cellulose acylate film base material produced in production examples 1 of the acid-resisting film, The coating liquid for hard court layers prepared in Example 5 is applied using a bar coating machine, After drying [120 **], using the air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 160 W/cm, it irradiated with the ultraviolet rays of illumination 400 mW/cm² and dose 300 mJ/cm², and the coating layer was stiffened, and the 6-micrometer-thick hard court layer was formed. On a hard court layer, the prepared coating liquid for high refractive index layers is applied using a bar coating machine, After drying [120 **], using the 160W/cm air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics), it irradiated with the ultraviolet rays of illumination 400 mW/cm² and dose 300 mJ/cm², and the coating layer was stiffened, and the 0.06-micrometer-thick high refractive index layer was formed. The refractive index of the high refractive index layer was 1.90. On the high refractive index layer, applied the coating liquid for low refractive index layers prepared in Example 1 using the bar coating machine, and heated for 10 minutes at 120 ** after 5-minute desiccation at 80 **, polymer was made to construct a bridge, the 0.1-micro-thick low refractive index layer was formed, and the acid-resisting film was produced.

[0107][Example 10]

(1) The acid-resisting film was produced like Example 9 except having used the cellulose acylate film base material produced in production examples 2 of the acid-resisting film.

[0108][Example 11]

(1) 0.14g of photopolymerization initiators (IRGACURE 907, Ciba-Geigy make) and 0.04 g of photosensitizers (the kaya cure DETX, the Nippon Kayaku Co., Ltd. make) were dissolved in 153g of preparation cyclohexanone and 37 g of methyl ethyl ketone of the coating liquid for medium refractive index layers. 6.2g of titanium dioxide dispersed matters and the mixture of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate () which were prepared in Example 9 [DPHA and] After adding the Nippon Kayaku Co., Ltd. make 2.4g and stirring for 30 minutes at a room temperature, it filtered with the filter made from polypropylene with the aperture of 1 micrometer, and the coating liquid for medium refractive index layers was prepared.

[0109](2) preparation fluorine-containing polymer (KP-801M.) of overcoat layer coating liquid The product 30g made from Shin-etsu Chemicals was filtered with the filter made from polypropylene with the aperture of 1 micrometer after addition and stirring to 570 g of fluorine system solvents (FURORINATO FC-77, 3 M company make), and the coating liquid for overcoat layers was prepared.

[0110](3) On the cellulose acylate film base material produced in production examples 1 of the acid-resisting film, The coating liquid for hard court layers prepared in Example 5 is applied using a bar coating machine, After drying [120 **], using the air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 160 W/cm, it irradiated with the ultraviolet rays of illumination 400 mW/cm² and dose 300 mJ/cm², and the coating layer was stiffened, and the 6-micrometer-thick hard court layer was formed. On a hard court layer, the prepared coating liquid for medium refractive index layers is applied using a bar coating machine, After drying [120 **], using the 160W/cm air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics), it irradiated with the

ultraviolet rays of illumination 400 mW/cm² and dose 300 mJ/cm², and the coating layer was stiffened, and the 0.08-micrometer-thick medium refractive index layer was formed. The refractive index of the medium refractive index layer was 1.76. The coating liquid for high refractive index layers prepared in Example 9 is applied using a bar coating machine on a medium refractive index layer. After drying [120 **], using the 160W/cm air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics), it irradiated with the ultraviolet rays of illumination 400 mW/cm² and dose 300 mJ/cm², and the coating layer was stiffened, and the 0.06-micrometer-thick high refractive index layer was formed. Applied the coating liquid for low refractive index layers prepared in Example 1 using the bar coat on the high refractive index layer, and heated for 10 minutes at 120 ** after 5-minute desiccation at 80 **, polymer was made to construct a bridge, and the 0.1-micro-thick low refractive index layer was formed. On the low refractive index layer, the prepared coating liquid for overcoat layers was applied using the bar coating machine, it dried at 120 **, the 0.006-micrometer-thick overcoat layer was formed, and the acid-resisting film was produced. [0111][Example 12]

(1) The acid-resisting film was produced like Example 11 except having used the cellulose acylate film base material produced in production examples 2 of the acid-resisting film.

[0112][Comparative example 1]

(1) The acid-resisting film was produced like Example 5 except having used the cellulose triacetate film (TAC-TD 80U, Fuji Photo Film Co., Ltd. make) of marketing with a production thickness of 80 micrometers of an acid-resisting film as a cellulose acylate film base material.

[0113][Comparative example 2]

(1) The acid-resisting film was produced like Example 11 except having used the cellulose triacetate film (TAC-TD 80U, Fuji Photo Film Co., Ltd. make) of marketing with a production thickness of 80 micrometers of an acid-resisting film as a cellulose acylate film base material.

[0114](Evaluation of an acid-resisting film) The following items were evaluated about the obtained acid-resisting film.

[0115](**) The mirror reflectivity spectrophotometer V-550 (made by Jasco Corp.) was equipped with adapter ARV-474, in a 380-780-nm wavelength area, the emitting angle-5 degree mirror reflectivity in 5 degrees of incidence angles was measured, the average reflectance of 450-650 nm was computed, and acid resistibility was evaluated.

[0116](**) Hayes of the Hayes profitable **** film was measured using hazemeter MODEL 1001DP (made by Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.).

[0117](**) Pencil hardness evaluation of the statement was performed to JIS-K-5400 as an index of pencil hardness evaluation damage resistance. After controlling the humidity of an acid-resisting film by the temperature of 25 **, and 60% of humidity RH for 2 hours, 1 kg of load estimated using the pencil for an examination of 3H specified to JIS-S-6006. It was considered as pencil hardness with the case where a crack does not stick 3 times or more among five tests.

[0118](**) The unreserved fluorescent lamp (8000 cd/m²) without a louver was projected on the anti-dazzle property film which carried out anti-dazzle property evaluation production, and the grade of the Japanese quince of the reflected figure was evaluated in the following four steps.

A: B which the outline of a fluorescent lamp does not understand at all : although C:fluorescent lamp which the outline of a fluorescent lamp understands slightly is fading, D:fluorescent lamp which can identify an outline hardly fades. [0119]The above result is shown in the 1st table.

[0120]

[Table 1]

The 1st table. -----, Acid-resisting film Reflectance Hayes Pencil hardness Anti-dazzle property. -----, example 1 Less than [2.6% 0.2% 3H] . D example 2 Less than [2.5% 0.2% 3H] . D example 3 Less than [1.0% 12% 3H] . A example 4 Less than [1.0% 12% 3H] . A Example 5 1.2% 12% 3H A. Example 6 1.2% 12% 3H A Example 7. 2.4% 0.2% 3H D Example 8. 2.4% 0.2% 3H D Example 9. 1.0% 0.2% 3H D Example 10 1.0% 0.2% 3H D Example 11 0.6% 0.3% 3H D Example 12 0.6% 0.3% 3H D Comparative example 1 1.2% 12% 3H A Comparative example 2 0.65 0.3% 3H D. -----[0121][Example 13]

Saponification treatment of the acid-resisting film produced in Example 5 was carried out. The acid-resisting film which carried out saponification treatment, and the cellulose acylate film base material produced in Example 1 were pasted together to the both sides of the extension PVA to which iodine was made to stick via the PVA system adhesive material, and the polarizing plate was produced. When the liquid crystal display which has arranged the antireflection layer to the outermost layer using this polarizing plate was produced, there was reflected [little / outdoor daylight] and visibility was excellent.

[0122][Example 14] Saponification treatment of the acid-resisting film produced in Example 11 was carried out. The acid-resisting film which carried out saponification treatment, and the cellulose acylate film base material produced in Example 1 were pasted together to the both sides of the extension PVA to which iodine was made to stick via the PVA system adhesive material, and the polarizing plate was produced. When the liquid crystal display which has arranged the antireflection layer to the outermost layer using this polarizing plate was produced, there was reflected [little / outdoor daylight] and visibility was excellent.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a cross section showing the composition of the most fundamental acid-resisting film.

[Drawing 2]It is a cross section showing another composition of an acid-resisting film.

[Drawing 3]It is a cross section showing composition of an acid-resisting film another again.

[Drawing 4]It is a cross section showing another composition of an acid-resisting film.

[Drawing 5]It is a cross section showing composition of an acid-resisting film another further again.

[Drawing 6]It is a cross section showing other composition of an acid-resisting film.

[Description of Notations]

1 The base material which consists of cellulose acylate films

2 Low refractive index layer

3 Anti-glare layer

4 Hard court layer

5 High refractive index layer

6 Medium refractive index layer

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-182005
(P2002-182005A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 2 B 1/11		B 0 5 D 5/06	D 2 K 0 0 9
B 0 5 D 5/06		7/04	4 D 0 7 5
7/04		B 3 2 B 7/02	1 0 3 4 F 1 0 0
B 3 2 B 7/02	1 0 3	23/20	5 G 4 3 5
23/20		G 0 9 F 9/00	3 1 3
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 20 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-382017(P2000-382017)

(22) 出願日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 中村 卓

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

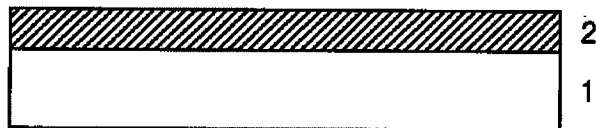
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止フイルム

(57) 【要約】

【課題】 塩化メチレンのようなハロゲン化炭化水素を含まない溶剤を用いるドープの流延によって製造されるセルロースアシレートフイルム、または共流延によって速い製膜速度で製造されるセルロースアシレートフイルムを支持体とする反射防止フイルムを得る。

【解決手段】 実質的にハロゲン化炭化水素系溶媒を含まず、炭素原子数2~12のエーテル、炭素原子数3~12のケトンおよび炭素原子数2~12のエステルからなる群より選ばれる溶媒を少なくとも用いてセルロースアシレートを溶解した溶液を流延して得られるセルロースアシレートフイルム支持体、または複数のセルロースアシレート溶液を共流延して得られるセルロースアシレートフイルム支持体と、屈折率が支持体の屈折率よりも低い低屈折率層とから反射防止フイルムを構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 実質的にハロゲン化炭化水素系溶媒を含まず、炭素原子数 2～12 のエーテル、炭素原子数 3～12 のケトンおよび炭素原子数 2～12 のエステルからなる群より選ばれる溶媒を少なくとも用いてセルロースアシレート溶解した溶液を流延して得られるセルロースアシレートフィルム支持体と、屈折率が支持体の屈折率よりも低い低屈折率層とを有する反射防止フィルム。

【請求項 2】 支持体と低屈折率層との間に、表面に微細な凹凸を有し、屈折率が支持体より高い防眩層が設けられている請求項 1 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 3】 防眩層と支持体との間に、鉛筆硬度が支持体よりも高く、屈折率が防眩層より低く、かつ低屈折率層より高いハードコート層が設けられている請求項 2 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 4】 支持体と低屈折率層との間に、支持体より高い鉛筆硬度を有し、屈折率が低屈折率層より高く、1 μ m 以上の厚さを有するハードコート層が設けられている請求項 1 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 5】 ハードコート層と低屈折率層との間に、屈折率がハードコート層より高い高屈折率層が設けられている請求項 4 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 6】 ハードコート層と高屈折率層の間に、屈折率が低屈折率層より高く、かつ高屈折率層よりは低い中屈折率層が設けられている請求項 5 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 7】 複数のセルロースアシレート溶液を共流延して得られるセルロースアシレートフィルム支持体と、屈折率が支持体の屈折率よりも低い低屈折率層とを有する反射防止フィルム。

【請求項 8】 支持体と低屈折率層との間に、表面に微細な凹凸を有し、屈折率が支持体より高い防眩層が設けられている請求項 7 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 9】 防眩層と支持体との間に、鉛筆硬度が支持体よりも高く、屈折率が防眩層より低く、かつ低屈折率層より高いハードコート層が設けられている請求項 8 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 10】 支持体と低屈折率層との間に、支持体より高い鉛筆硬度を有し、屈折率が低屈折率層より高く、1 μ m 以上の厚さを有するハードコート層が設けられている請求項 7 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 11】 ハードコート層と低屈折率層との間に、屈折率がハードコート層より高い高屈折率層が設けられている請求項 10 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 12】 ハードコート層と高屈折率層の間に、屈折率が低屈折率層より高く、かつ高屈折率層よりは低い中屈折率層が設けられている請求項 11 に記載の反射防止フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セルロースアシレートフィルムを支持体とする反射防止フィルムに関する。特に本発明は、偏光板あるいは液晶表示装置に有利に用いることができる反射防止フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】セルロースアシレートフィルムを支持体とする反射防止フィルムは、様々な用途に用いられている。特に液晶表示装置用偏光板の保護フィルムとしては、セルロースアシレートフィルムが広く用いられている。反射防止膜は、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような様々な画像表示装置に設けられている。眼鏡やカメラのレンズにも反射防止膜が設けられている。反射防止膜としては、金属酸化物の透明薄膜を積層させた多層膜が従来から普通に用いられている。複数の透明薄膜を用いるのは、様々な波長の光の反射を防止するためである。金属酸化物の透明薄膜は、化学蒸着（CVD）法や物理蒸着（PVD）法、特に物理蒸着法の一つである真空蒸着法により形成されている。金属酸化物の透明薄膜は、反射防止膜として優れた光学的性質を有しているが、蒸着による形成方法は、生産性が低く大量生産に適していない。PVD法による反射防止膜は、用途に応じて表面凹凸による防眩性を有する支持体上に形成される場合がある。平滑な支持体上に形成されたものより平行光線透過率は減少するが、背景の映り込みが表面凹凸によって散乱されて低下するため防眩性を発現し、反射防止効果とあいまって、画像形成装置に適用するとその表示品位は著しく改善される。

【0003】蒸着法に代えて、無機微粒子の塗布により反射防止膜を形成する方法が提案されている。特公昭 60-59250 号公報は、微細空孔と微粒子状無機物とを有する反射防止層を開示している。反射防止層は、塗布により形成される。微細空孔は、層の塗布後に活性化ガス処理を行い、ガスが層から離脱することによって形成される。特開昭 59-50401 号公報は、支持体、高屈折率層および低屈折率層の順に積層した反射防止膜を開示している。同公報は、支持体と高屈折率層の間に中屈折率層を設けた反射防止膜も開示している。低屈折率層は、ポリマーまたは無機微粒子の塗布により形成されている。

【0004】特開平 2-245702 号公報は、二種類以上の超微粒子（例えば、 MgF_2 と SiO_2 ）を混在させて、膜厚方向にその混合比を変化させた反射防止膜を開示している。混合比を変化させることにより屈折率を変化させ、上記特開昭 59-50401 号公報に記載されている高屈折率層と低屈折率層を設けた反射防止膜と同様の光学的性質を得ている。超微粒子は、エチルシリケートの熱分解で生じた SiO_2 により接着している。エチルシリケートの熱分解では、エチル部分の燃焼

によって、二酸化炭素と水蒸気も発生する。特開平2-245702号公報の第1図に示されているように、二酸化炭素と水蒸気が層から離脱することにより、超微粒子の間に空隙が生じている。特開平5-13021号公報は、上記特開平2-245702号公報記載の反射防止膜に存在する超微粒子間隙をバインダーで充填することを開示している。特開平7-48527号公報は、多孔質シリカよりなる無機微粉末とバインダーとを含有する反射防止膜を開示している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】塗布による反射防止膜に防眩性を付与する手段として、表面凹凸を有する支持体上に反射防止層を塗布する方法や、表面凹凸を形成するためのマツト粒子を反射防止層を形成する塗布液に添加する方法が検討されている。また、従来のセルロースアシレートフィルムからなる支持体は、原料となるセルロースアシレートを塩化メチレンを含む溶剤に溶解して得られるドーブの流延により製造されており、この溶剤を低コストで、より安全なものにすることが求められている。さらに、従来の流延では製膜速度が遅く、支持体の低コスト化のために、流延速度の向上が求められている。本発明の目的は、塩化メチレンのようなハロゲン化炭化水素を含まない溶剤を用いるドーブの流延によって製造されるセルロースアシレートフィルム、または共流延によって速い製膜速度で製造されるセルロースアシレートフィルムを支持体とする反射防止フィルムを提供することである。また本発明の目的は、偏光板あるいは液晶表示装置に有利に用いることができる反射防止フィルムを提供することでもある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記(1)～(12)の反射防止フィルムにより達成された。

(1) 実質的にハロゲン化炭化水素系溶媒を含まず、炭素原子数2～12のエーテル、炭素原子数3～12のケトンおよび炭素原子数2～12のエステルからなる群より選ばれる溶媒を少なくとも用いてセルロースアシレートを溶解した溶液を流延して得られるセルロースアシレートフィルム支持体と、屈折率が支持体の屈折率よりも低い低屈折率層とを有する反射防止フィルム。

【0007】(2) 支持体と低屈折率層との間に、表面に微細な凹凸を有し、屈折率が支持体より高い防眩層が設けられている(1)に記載の反射防止フィルム。

(3) 防眩層と支持体との間に、鉛筆硬度が支持体よりも高く、屈折率が防眩層より低く、かつ低屈折率層より高いハードコート層が設けられている(2)に記載の反射防止フィルム。

【0008】(4) 支持体と低屈折率層との間に、支持体より高い鉛筆硬度を有し、屈折率が低屈折率層より高く、1 μ m以上の厚さを有するハードコート層が設けら

れている(1)に記載の反射防止フィルム。

(5) ハードコート層と低屈折率層との間に、屈折率がハードコート層より高い高屈折率層が設けられている

(4)に記載の反射防止フィルム。

(6) ハードコート層と高屈折率層の間に、屈折率が低屈折率層より高く、かつ高屈折率層よりは低い中屈折率層が設けられている(5)に記載の反射防止フィルム。

【0009】(7) 複数のセルロースアシレート溶液を共流延して得られるセルロースアシレートフィルム支持体と、屈折率が支持体の屈折率よりも低い低屈折率層とを有する反射防止フィルム。

(8) 支持体と低屈折率層との間に、表面に微細な凹凸を有し、屈折率が支持体より高い防眩層が設けられている(7)に記載の反射防止フィルム。

(9) 防眩層と支持体との間に、鉛筆硬度が支持体よりも高く、屈折率が防眩層より低く、かつ低屈折率層より高いハードコート層が設けられている(8)に記載の反射防止フィルム。

【0010】(10) 支持体と低屈折率層との間に、支持体より高い鉛筆硬度を有し、屈折率が低屈折率層より高く、1 μ m以上の厚さを有するハードコート層が設けられている(7)に記載の反射防止フィルム。

(11) ハードコート層と低屈折率層との間に、屈折率がハードコート層より高い高屈折率層が設けられている(10)に記載の反射防止フィルム。

(12) ハードコート層と高屈折率層の間に、屈折率が低屈折率層より高く、かつ高屈折率層よりは低い中屈折率層が設けられている(11)に記載の反射防止フィルム。

30 【0011】

【発明の実施の形態】[反射防止フィルムの構成] 図1は、最も基本的な反射防止フィルムの構成を示す断面模式図である。図1に示す反射防止フィルムは、セルロースアシレートフィルム支持体(1)上に、低屈折率層

(2)が設けられている。図2は、反射防止フィルムの別の構成を示す断面模式図である。図2に示す反射防止フィルムは、セルロースアシレートフィルム支持体

(1)上に、防眩層(3)、そして低屈折率層(2)が順次設けられている。図3は、反射防止フィルムのまた別の構成を示す断面模式図である。図3に示す反射防止フィルムは、セルロースアシレートフィルム支持体(1)上に、ハードコート層(4)、防眩層(3)、そして低屈折率層(2)が順次設けられている。

【0012】図4は、反射防止フィルムのさらに別の構成を示す断面模式図である。図4に示す反射防止フィルムは、セルロースアシレートフィルム支持体(1)上に、ハードコート層(4)、そして低屈折率層(2)が順次設けられている。図5は、反射防止フィルムのさらにまた別の構成を示す断面模式図である。図5に示す反射防止フィルムは、セルロースアシレートフィルム支持

体(1)上に、ハードコート層(4)、高屈折率層(5)、そして低屈折率層(2)が順次設けられている。図6は、反射防止フィルムの他の構成を示す断面模式図である。図6に示す反射防止フィルムは、セルロースアシレートフィルム支持体(1)上に、ハードコート層(4)、中屈折率層(6)、高屈折率層(5)、そして低屈折率層(2)が順次設けられている。

【0013】[セルロースアシレートフィルム支持体]セルロースアシレート原料のセルロースとしては、綿花リンターや木材パルプを用いることができる。二種類以上の原料セルロースを混合して使用してもよい。セルロースの水酸基の置換度は、下記式(I)～(III)の全てを満足することが好ましい。

【0014】(I) $2.6 \leq A + B \leq 3.0$

(II) $2.0 \leq A \leq 3.0$

(III) $0 \leq B \leq 0.8$

【0015】式中、AおよびBはセルロースのグルコース単位の3個の水酸基のうち置換されている個数を示す置換度であり、Aはアセチル基の置換度、Bは炭素原子数3～22のアシル基の置換度である。セルロースには1グルコース単位に3個の水酸基があり、上記の数字はその水酸基に対するアシル基の置換度を表す。最大の置換度は、3である。セルローストリアセテートは、一般にAの置換度が2.6以上3以下であり(この場合、置換されなかった水酸基が最大0.4である)。そして、セルローストリアセテートでは、B=0である。セルロースアシレートとしては、アシル基が全部アセチル基であるセルローストリアセテートが好ましい。また、アセチル基が2.0%以上で、炭素原子数が3～22のアシル基が0.8以下、置換されなかった水酸基が0.4以下のセルロースアシレートも好ましい。フィルム物性の観点では、炭素原子数3～22のアシル基については、0.3以下であることが特に好ましい。置換度は、セルロースの水酸基に置換する酢酸及び炭素原子数3～22の脂肪酸の結合度を測定し、計算によって得られる。測定は、ASTMのD-817-91に準じて実施することができる。

【0016】セルロースアシレートの重合度(粘度平均)は200～700が好ましく、特に250～550のものが好ましい。一般的にセルローストリアセテートを含むセルロースアシレートフィルム繊維又は成型品の機械的強度がタフであるためには重合度が200以上あることが必要とされており、祖父江寛、右田伸彦編「セルロースハンドブック」朝倉書房(1958)や、丸沢廣、宇田和夫編「プラスチック材料講座17」日刊工業新聞社(1970)に記載されている。粘度平均重合度はオストワルド粘度計で測定することができ、測定されたセルロースアシレートの固有粘度 $[\eta]$ から下記式により求められる。

$DP = [\eta] / Km$ (式中DPは粘度平均重合度、K

mは定数 6×10^{-4})

【0017】炭素原子数3～22のアシル基の例には、プロパノイル基(C_2H_5CO-)、ブタノイル基(C_3H_7CO-) (n-, iso-)、バレロイル基(C_4H_9CO-) (n-, iso-, sec-, tert-)、オクタノイル、ドデカノイル、オクタデカノイルおよびオレオロイルが含まれる。プロパノイルおよびブタノイルが好ましい。n-アシル置換のセルロースアシレートがフィルムにした時の機械的強さ、溶解し易さから好ましい。特にn-プロパノイル基が好ましい。また、アセチル基の置換度が低いと機械的強さ、耐湿熱性が低下する。炭素原子数3～5のアシル基の置換度が高いと有機溶媒への溶解性は向上するが、それぞれの置換度が前記の範囲であれば良好な物性を示す。

【0018】セルロースアシレートとしては、セルローストリアセテートが好ましく、写真用グレードのセルローストリアセテートが特に好ましい。市販の写真用グレードのセルローストリアセテートとして、粘度平均重合度や酢化度の品質を満足する製品を容易に入手することができる。写真用グレードのセルローストリアセテートは、ダイセル化学工業(株)、コートルズ社、ヘキスト社やイーストマンコダック社から販売されている。

【0019】アシル基のアシル化剤が酸無水物や酸クロライドである場合、反応溶媒としての有機溶媒を用いることができる。有機溶媒の例には、有機酸(例、酢酸)およびメチレンクロライドが含まれる。触媒としては、プロトン性触媒(例、硫酸)が好ましい。アシル化剤が酸クロライド(例えば、 CH_3CH_2COCl)の場合、塩基性化合物を用いることもできる。工業的に最も一般的な方法では、セルロースをアセチル基および他のアシル基に対応する脂肪酸(酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸)またはそれらの酸無水物(無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水吉草酸)を含む混合有機酸成分でアシル化してセルロースアシレートを合成する。セルロースアシレートの具体的な製造方法については、例えば、特開平10-45804号公報に記載されている。セルロースアシレート溶液の濃度は、5～30質量%であることが好ましく、10～28質量%であることがさらに好ましく、15～25質量%であることが最も好ましい。

【0020】ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを製造することが好ましく、セルロースアシレートを有機溶媒に溶解したセルロースアシレート溶液(ドープ)を用いて製造される。有機溶媒は、炭素原子数が2～12のエーテル、炭素原子数が3～12のケトンおよび炭素原子数が2～12のエステルから選ばれる。エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基(すなわち、 $-O-$ 、 $-CO-$ および $-COO-$)のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒と

して用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【0021】炭素原子数が2～12のエーテルの例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。炭素原子数が3～12のケトンの例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。炭素原子数が2～12のエステルの例には、メチルホルメート、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。

【0022】2種類以上の有機溶媒を混合した溶媒を用いてもよい。特に好ましい有機溶媒は、互いに異なる3種類以上の混合溶媒である。3種類以上の混合溶媒では、第1の溶媒が炭素原子数が3～4のケトンおよび炭素原子数が2～4のエステルあるいはこれらの混合溶媒であり、第2の溶媒が炭素原子数が5～7のケトン、エーテルまたはアセト酢酸エステルから選ばれ、そして、第3の溶媒として沸点が30～170℃のアルコールまたは沸点が30～170℃の炭化水素を用いることが好ましい。第1の溶媒のケトンおよびエステルとしては、アセトン、酢酸メチル、蟻酸メチルおよび蟻酸エチルが好ましい。第2の溶媒としては、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセト酢酸メチル、ジオキサンおよび1, 3-ジオキソランが好ましい。

【0023】第3の溶媒のアルコールは一価であることが好ましい。アルコールの炭化水素部分は、直鎖であっても、分岐を有していても環状であってもよい。炭化水素部分は、飽和脂肪族炭化水素であることが好ましい。アルコールの水酸基は、第一級～第三級のいずれであってもよい。アルコールの例には、メタノール（沸点：64. 65℃）、エタノール（78. 325℃）、1-プロパノール（97. 15℃）、2-プロパノール（82. 4℃）、1-ブタノール（117. 9℃）、2-ブタノール（99. 5℃）、t-ブタノール（82. 45℃）、1-ペンタノール（137. 5℃）、2-メチル-2-ブタノール（101. 9℃）およびシクロヘキサノール（161℃）が含まれる。また、フルオロアルコールもアルコールの一種として用いることができる。フルオロアルコールの炭素原子数は2乃至10が好まし

く、2乃至8がさらに好ましい。二種類以上のアルコールを併用してもよい。第3の溶媒の炭化水素は、直鎖であっても、分岐を有していても、環状であってもよい。炭化水素としては芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素のいずれも用いることができる。脂肪族炭化水素は、飽和であっても不飽和であってもよい。炭化水素の例には、シクロヘキサノール（沸点：80. 7℃）、ヘキサノール（69℃）、ベンゼン（80. 1℃）、トルエン（110. 6℃）およびキシレン（138. 4～144. 4℃）が含まれる。

【0024】3種混合溶媒中には、第1の溶媒が30～95質量%含まれることが好ましく、40～90質量%含まれることがより好ましく、50～90質量%含まれることが更に好ましく、50～質量%含まれることが最も好ましい。第2の溶媒及び第3の溶媒は、1～40質量%含まれることが好ましく、3～30質量%含まれることがより好ましい。溶媒の組み合わせ例には、セルロースアシレート／酢酸メチル／シクロヘキサノン／メタノール／エタノール（X／（70-X）／20／5／5、質量部）、セルロースアシレート／酢酸メチル／メチルエチルケトン／アセトン／メタノール／エタノール（X／（50-X）／20／20／5／5、質量部）、セルロースアシレート／アセトン／アセト酢酸メチル／エタノール（X／（75-X）／20／／5、質量部）、セルロースアシレート／酢酸メチル／シクロペンタノン／メタノール／エタノール（X／（80-X）／10／5／5、質量部）、セルロースアシレート／酢酸メチル／1, 3-ジオキソラン／メタノール／エタノール（X／（70-X）／20／5／5、質量部）、セルロースアシレート／酢酸メチル／ジオキサン／アセトン／メタノール／エタノール（X／（60-X）／20／10／5／5、質量部）およびセルロースアシレート／1, 3-ジオキソラン／シクロヘキサノン／メチルエチルケトン／メタノール／エタノール（X／（55-X）／20／10／5／5／5、質量部）が含まれる。上記Xは、セルロースアシレートの質量部であって、好ましくは10～25、さらに好ましくは13～25である。

【0025】セルロースアシレートの溶解では、予め室温でセルロースアシレートを非ハロゲン系有機溶媒に膨潤させることが好ましい。すなわち、非ハロゲン系有機溶媒にセルロースアシレート粉末を良く攪拌しつつ添加するか、あるいはその逆としてセルロースアシレートに非ハロゲン系有機溶媒を添加することで、セルロースアシレートの膨潤液を作製することができる。なお、非ハロゲン系有機溶媒とは、ハロゲン系有機溶媒の含有率が5質量%未満（好ましくは3質量%未満）であることを意味する。膨潤に要する時間は0. 1～24時間が好ましく、より好ましくは0. 2～6時間であり、さらに好ましくは0. 5～3時間である。セルロースアシレートと溶媒の混合物は高い粘度を有するため、強力な攪拌装

置が好ましい。攪拌装置としてニーダーを用いたり、スクリュウ押し機を通過させたりすることが特に好ましい。

【0026】セルロースアシレートと溶媒との混合物は、 $-100\sim-10^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-80\sim-10^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-80\sim-30^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $-80\sim-50^{\circ}\text{C}$ に冷却される。冷却は、例えば、機械的冷凍機(-100°C)、ドライアイス・メタノール浴(-75°C)や冷却したジエチレングリコール溶液($-30\sim-20^{\circ}\text{C}$)で実施できる。冷却すると、セルロースアシレートと有機溶媒の混合物は固化する。バッチ式での冷却の場合、冷却に伴いセルロースアシレート溶液の粘度が上がり、冷却効率が低下する。よって、所定の冷却温度に達するために効率よい溶解タンクを用いることが好ましい。セルロースアシレートと有機溶媒との混合物は膨潤させたあと、所定の冷却温度にした冷却装置へ短時間移送することで容易に冷却できる。冷却時間は、短いほど生産性上で好ましい。冷却時間は0.5~180分が好ましく、より好ましくは0.5~30分であり、最も好ましくは0.5~10分である。冷却して得られたセルロースアシレート溶液は、次に0~50 $^{\circ}\text{C}$ に加熱することが好ましくこれにより有機溶媒中にセルロースアシレートが流動する溶液となる。

【0027】セルロースアシレートと有機溶媒との混合液は、0.3~30Mpaの加圧下で70~200 $^{\circ}\text{C}$ に加熱することができる。加熱温度は、好ましくは70~180 $^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは70~160 $^{\circ}\text{C}$ である。加熱時間は特に限定されないが短いほど好ましく、0.5~60分が好ましく、より好ましくは0.5~30分であり、特に好ましくは1~10分である。加熱は、例えば高圧蒸気あるいは電気熱源を用いて実施できる。さらに炭酸ガスを溶媒に共存させ、所謂超臨界状態での溶解方法をとってもよく、二酸化炭素が溶液中の5~30質量%であることが好ましい。この場合は、より低い温度の高圧下で溶解を達成できる。高圧のためには耐圧容器あるいは耐圧ラインを必要とする。鉄やステンレス製あるいは他の金属耐圧容器やラインを用いてもよい。

【0028】加熱溶液はそのままでは取り扱いができないため、使用された溶媒の最も低い沸点以下に冷却する必要がある。その場合、 $-10\sim-50^{\circ}\text{C}$ に冷却して常圧に戻すことが一般的である。冷却はセルロースアシレート溶液が内蔵されている高圧高温容器やラインを、室温に放置するだけでもよく、更に好ましくは冷却水などの冷媒を用いて該装置を冷却してもよい。なお、溶解を早めるために加熱または冷却の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の概観を観察するだけで判断することができる。高圧高温溶解方法においては、溶媒の蒸発を避けるために密閉容器を用いる。また、膨潤工程において、加圧や減圧にしたりすることで更に溶解時間を短縮することが出来る。加圧及び

減圧を実施するためには、耐圧性容器あるいはラインが必須である。以上の冷却処理または高温高圧処理によりセルロースアシレート溶液を作製できる。

【0029】得られたセルロースアシレート溶液は、適当な手段を用いて濃縮してもよい。濃縮の方法としては、例えば、低濃度溶液を筒体とその内部の周方向に回転する回転羽根外周の回転軌跡との間に導くとともに、溶液との間に温度差を与えて溶媒を蒸発させながら高濃度溶液を得る方法(例えば、特開平4-259511号公報記載)、加熱した低濃度溶液をノズルから容器内に吹き込み、溶液をノズルから容器内壁に当たるまでの間で溶媒をフラッシュ蒸発させるとともに、溶媒蒸気を容器から抜き出し、高濃度溶液を容器底から抜き出す方法(例えば、米国特許2541012号、同2858229号、同4414341号、同4504355号各明細書に記載の方法)で実施できる。

【0030】セルロースアシレート溶液を調製する際に、容器内に窒素ガスなどの不活性ガスを充填させてもよい。セルローストリアセレート溶液の製膜直前の粘度は、製膜の際に流延可能な範囲である。粘度は通常10ps・s~2000ps・sの範囲が好ましく、特に30ps・s~400ps・sが好ましい。溶液の温度は、好ましくは $-5\sim-70^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $-5\sim-55^{\circ}\text{C}$ である。セルロースアシレート溶液には、各調製工程において用途に応じた種々の添加剤を加えることができる。ドーブ調製工程の最後の調製工程において、添加剤を加えることができる。添加剤には、可塑剤、紫外線防止剤および劣化防止剤(例、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン)が含まれる。

【0031】可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが好ましい。リン酸エステルの例には、トリフェニルホスフェート(TPP)およびトリクレジルホスフェート(TCP)、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェートが含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート(DMP)、ジエチルフタレート(DEP)、ジブチルフタレート(DBP)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジフェニルフタレート(DPP)およびジエチルヘキシルフタレート(DEHP)が含まれる。クエン酸エステルの例には、o-アセチルクエン酸トリエチル(OACTE)、o-アセチルクエン酸トリブチル(OACTB)、クエン酸アセチルトリエチルおよびクエン酸アセチルトリブチルが含まれる。

【0032】その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれ

る。グリコール酸エステル例には、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレートおよびブチルフタリルブチルグリコレートが含まれる。トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジエチルヘキシルフタレート、トリアセチンおよびエチルフタリルエチルグリコレートが好ましく、トリフェニルホスフェート、ジエチルフタレートおよびエチルフタリルエチルグリコレートが特に好ましい。可塑剤は二種以上を併用してもよい。可塑剤の添加量は、セルロースアシレートに対して5〜30質量%であることが好ましく、8〜16質量%がさらに好ましい。可塑剤は、セルロースアシレート溶液の調製の際に、セルロースアシレートや溶媒と共に添加することができる。溶液調製中や調製後に、可塑剤を添加してもよい。

【0033】フィルムの光学異方性を小さくする可塑剤として、(ジ)ペンタエリスリトールエステル類(特開平11-124445号公報記載)、グリセロールエステル類(特開平11-246704号公報記載)、ジグリセロールエステル類(特開2000-63560号公報記載)、クエン酸エステル類(特開平11-92574号公報記載)または置換フェニルリン酸エステル類(特開平11-90946号公報記載)を用いることができる。

【0034】劣化防止剤や紫外線防止剤については、特開昭60-235852号、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号、同6-118233号、同6-148430号、同7-11056号、同7-11055号、同7-11056号、同8-29619号、同8-239509号、特開2000-204173号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製するセルロースアシレート溶液(ドープ)の0.01〜1質量%であることが好ましく、0.01〜0.2質量%であることがさらに好ましい。特に好ましい劣化防止剤は、ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)である。なお、平均酢化度が55.0〜58.0%であるセルロースアシレートは、平均酢化度が58.0%以上であるセルローストリアセテートと比較して、調製した溶液の安定性や製造したフィルムの物性が劣るとの欠点がある。しかし、上記のような劣化防止剤、特にブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)のような酸化防止剤を用いることで、この欠点を実質的に解消することが可能である。

【0035】紫外線吸収剤をセルロースアシレート溶液に添加してもよい。液晶用の紫外線吸収剤を用いることができる。液晶用紫外線吸収剤は、液晶の劣化防止の観

点から、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ、液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ない化合物である。紫外線吸収剤例には、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物が含まれる。特に好ましい紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系化合物およびベンゾフェノン系化合物である。ベンゾトリアゾール系化合物は、セルロースアシレートに対する不要な着色が少ないことから、最も好ましい。

【0036】セルロースアシレート溶液中に、光学異方性をコントロールするためのレターデーション上昇剤を添加してもよい。レターデーション上昇剤は、セルロースアシレートフィルムのレターデーションを調整するため、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物であることが好ましい。芳香族化合物は、セルロースアシレート100質量部に対して、0.01乃至20質量部の範囲で使用する。芳香族化合物は、セルロースアシレート100質量部に対して、0.05乃至15質量部の範囲で使用する。芳香族化合物は、セルロースアシレート100質量部に対して、0.1乃至10質量部の範囲で使用する。二種類以上の芳香族化合物を併用してもよい。芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。

【0037】セルロースアシレートフィルムの光学特性としては、面内のレターデーション(Re)が重要である。面内のレターデーションは、エリプソメーター(偏光解析計AEP-100:島津製作所(株)製)を用いて、波長632.8nmにおける面内の縦横の屈折率差にフィルム膜厚さを乗じた値であって、下記の式で求められる。

$$Re = (n_x - n_y) \times d$$

式中、 n_x は、横方向の屈折率であり； n_y は、縦方向の屈折率であり；そして、 d はフィルムの膜厚である。

【0038】面内のレターデーションが小さいほど、面内方向の光学異方性がないことを意味する。面内のレターデーションは、用途に応じて0〜300nmの範囲から決定する。フィルムの厚さ方向のレターデーション(Rth)も重要な光学特性である。厚さ方向のレターデーション(Rth)は、波長632.8nmにおける厚さ方向の複屈折にフィルム膜厚を乗じたものであり、下記の式で求められる。

$$Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式中、 n_x は、横方向の屈折率であり； n_y は、縦方向の屈折率であり；そして、 n_z は、厚さ方向の屈折率である。

【0039】厚さ方向の屈折率が小さいほど、厚さ方向の光学異方性がないことを意味する。セルロースアシレートフィルムのRthは、厚さ100μm当たり、0nm

10

20

30

40

50

～600nmであることが好ましく、0nm～400nmであることがさらに好ましい。

【0040】平均のアシル基の置換度が2.6～3.0のセルロースアシレート及び、実質的にハロゲン化炭化水素を含まない有機溶媒で溶解したセルロースアシレート溶液からセルロースアシレートフィルムを形成する場合、セルロースアシレート溶液を流延する前に、式

(1) または (2) で表わされる剥離剤を溶液の0.005～2質量%添加することが好ましい。

(1) $(R1-B2-O)n1-P(=O)-(OM)1)n2$

(2) $R2-B2-X$

式中、R1とR2は、炭素数4～40の置換、無置換のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基であり；M1は、アルカリ金属、アンモニアまたは低級アルキルアミンであり；B1およびB2は、2価の連結基であり；；Xは、カルボン酸またはその塩、スルホン酸またはその塩、あるいは硫酸エステルまたはその塩であり；n1は、1または2であり；そして、n2は、3～n1である。

【0041】上記R1およびR2において、炭素数4～40の置換、無置換のアルキル基の例には、ブチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコサニル、ドコサニルおよびミリシルが含まれる。炭素数4～40の置換、無置換のアルケニル基の例には、2-ヘキセニル、9-デセニルおよびオレイルが含まれる。炭素数4～40の置換、無置換のアリール基の例には、フェニル、ナフチル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ジイソプロピルフェニル、トリイソプロピルフェニル、t-ブチルフェニル、ジ-t-ブチルフェニル、トリ-t-ブチルフェニル、イソペンチルフェニル、オクチルフェニル、イソオクチルフェニル、イソノニルフェニル、ジイソノニルフェニル、ドデシルフェニルおよびイソペンタデシルフェニルが含まれる。以下に、剥離剤の具体例を示す。

【0042】 $RZ-1 \quad C_8H_{17}O-P(=O)-(OH)_2$

$RZ-2 \quad C_{12}H_{25}O-P(=O)-(OK)_2$

$RZ-3 \quad C_{12}H_{25}OCH_2CH_2O-P(=O)-(OK)_2$

$RZ-4 \quad C_{15}H_{31}(OCH_2CH_2)_5O-P(=O)-(OK)_2$

$RZ-5 \quad \{C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_5\}_2-P(=O)-OH$

$RZ-6 \quad \{C_{18}H_{35}(OCH_2CH_2)_8O\}_2-P(=O)-ONH_4$

$RZ-7 \quad (t-C_4H_9)_3-C_6H_2-OCH_2CH_2O-P(=O)-(OK)_2$

$RZ-8 \quad (iso-C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_5-P(=O)-(OK)(OH)$

$RZ-9 \quad C_{12}H_{25}SO_3Na$

$RZ-10 \quad C_{12}H_{25}OSO_3Na$

$RZ-11 \quad C_{17}H_{33}COOH$

$RZ-12 \quad C_{17}H_{33}COOH \cdot N(CH_2CH_2OH)_3$

$RZ-13 \quad iso-C_8H_{17}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_3-(CH_2)_2SO_3Na$

$RZ-14 \quad (iso-C_9H_{19})_2-C_6H_3-O-(CH_2CH_2O)_3-(CH_2)_4SO_3Na$

$RZ-15 \quad$ トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム

$RZ-16 \quad$ トリ-t-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム

$RZ-17 \quad C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$

$RZ-18 \quad C_{12}H_{25}-C_6H_4SO_3 \cdot NH_4$

【0043】式(1)または(2)で表される剥離剤の使用量は、溶液の0.002～2質量%であることが好ましく、0.005～1質量%であることがさらに好ましく、0.01～0.5質量%であることが最も好ましい。剥離剤は、そのままの液体あるいは固体の状態で、溶解する前に他の素材と共に溶液に添加することができる。また、予め調製されたセルロースアシレート溶液に、後から剥離剤を添加してもよい。

【0044】セルロースアシレート溶液には、必要に応じて更に種々の添加剤を溶液の調製前から調製後のいずれの段階で添加することができる。例えば、微粒子を添加してフィルムの軋みを防止することができる。無機物質(例、シリカ、カオリン、タルク、ケイソウ土、石英、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナ)の微粒子が好ましい。その他の添加剤には、熱安定剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤および油剤が含まれる。熱安定剤としては、アルカリ土類金属(例、カルシウム、マグネシウム)の塩が代表的である。

【0045】溶液の流延前に、適当な濾材(例、金網、ネル)を用いて、溶液から異物(例、未溶解物、ゴミ、不純物)を除去しておくことが好ましい。セルロースアシレート溶液の濾過には、絶対濾過精度が0.05～100μmのフィルターが好ましく用いられる。絶対濾過精度は、0.5～10μmであることがさらに好ましい。濾過圧力は、16kg/cm²以下であることが好ましく、12kg/cm²以下であることがより好ましく、10kg/cm²以下であることがさらに好ましく、2kg/cm²以下であることが最も好ましい。精密濾過した溶液からセルロースアシレートフィルム支持体を形成すると、クロスニコル状態で認識される大きさが50μmを越える異物を、面積250mm²当たり実質上0個にすることができる。また、5～50μmの異

物を面積 250mm^2 当たり200個以下にすることも可能である。このように異物を削減すると、偏光板用保護フィルムとしての商品価値を著しく高くすることができる。異物の検査では、セルロースアシレートフィルムをクロスニコル状態で配置した二枚の偏光板の間に置き、一方の偏光板の外側から光を当て、他方の偏光板の外側から顕微鏡（透過光源で倍率30倍）で認識し、その時の異物の数を10箇所にとわって測定し、この評価を5回繰り返した時の異物の数を求める。

【0046】セルロースアシレートフィルムを製造する方法および設備は、従来のセルローストリアセテートフィルム製造に供する溶液流延製膜方法および溶液流延製膜装置を用いることができる。溶解タンク（釜）から調製されたドープ（セルロースアシレート溶液）をストックタンクで一旦貯蔵し、ドープに含まれている泡を脱泡し最終調製をする。ドープをドープ排出口から、例えば回転数によって高精度に定量送液できる加圧型定量ギヤポンプを通して加圧型ダイに送り、ドープを加圧型ダイの口金（スリット）からエンドレスに走行している流延部の支持体の上に均一に流延し、支持体がほぼ一周した剥離点で、生乾きのドープ膜（ウェブとも呼ぶ）を支持体から剥離する。得られるウェブの両端をクリップで挟み、幅保持しながらテンターで搬送して乾燥し、続いて乾燥装置のロール群で搬送し乾燥を終了して巻き取り機で所定の長さに巻き取る。テンターとロール群の乾燥装置との組み合わせはその目的により変わる。ハロゲン化銀写真感光材料や電子ディスプレイ用機能性保護膜に用いる溶液流延製膜方法においては、溶液流延製膜装置の他に、下引層、帯電防止層、ハレーション防止層や保護層の支持体への表面加工のために、塗布装置が付加されることが多い。

【0047】調製したセルロースアシレート溶液（ドープ）を用いて、ソルベントキャスト法によりフィルムを製造することが好ましい。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させることでフィルムを形成する。流延前のドープは、必要に応じて固形分量が5～40質量%となるように濃度を調整する。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。ドープは、表面温度が 10°C 以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。

【0048】セルロースアシレート溶液を、支持体としての平滑なバンド上あるいはドラム上に単層液として流

延することができる。2層以上の複数のセルロースアシレート溶液を共流延することもできる。複数のセルロースアシレート溶液を共流延する場合、支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からセルロースアシレートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製することができる。共流延については、特開昭61-158414号、特開平1-122419号、同11-198285号の各公報に記載がある。また、2つの流延口からセルロースアシレート溶液を流延することによりフィルムを製造してもよい（特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、同61-947245号、同61-104813号、同61-158413号、特開平6-134933号の各公報記載）。また、高粘度セルロースアシレート溶液の流れを低粘度のセルロースアシレート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアシレート溶液を同時に押出すセルロースアシレートフィルムの流延方法（特開昭56-162617号公報記載）も適用できる。

【0049】2個の流延口を用いて、第一の流延口により支持体に成型したフィルムを剥ぎ取り、支持体面に接していた側に第二の流延を行うことでフィルムを作製することも可能である（特公昭44-20235号公報記載）。流延するセルロースアシレート溶液は同一の溶液でもよいし、異なるセルロースアシレート溶液でもよい。複数のセルロースアシレート層に機能を持たせるために、その機能に応じたセルロースアシレート溶液を、それぞれの流延口から押出せばよい。セルロースアシレート溶液に加えて、他の機能層（例、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、UV吸収層、偏光層）の塗布液を同時に流延することもできる。

【0050】従来の単層液では、必要なフィルム厚さにするためには高濃度で高粘度のセルロースアシレート溶液を押出すことが必要である。その場合、セルロースアシレート溶液の安定性が悪くて固形物が発生し、ブツ故障となったり、平面性が不良であったりして問題となることが多かった。平面性、面状を改良するために、最外層用の低粘度の溶液と、内部層用の高粘度の溶液とを同時に支持体上に押出すことができる。その結果として、濃厚なセルロースアシレート溶液を用いることで乾燥負荷の低減化が達成でき、フィルムの生産スピードを高めることも可能である。共流延の場合の膜厚は、外部層が内部層より薄いことが好ましい。外部層の膜厚は、 $1\sim 50\mu\text{m}$ が好ましく、特に好ましくは $1\sim 30\mu\text{m}$ である。

【0051】調製されたドープを加圧ダイから支持体上に均一に押し出す方法、一旦支持体上に流延されたドープをブレードで膜厚を調節するドクターブレードによる方法、或いは逆回転するロールで調節するリバースロールコーターによる方法が採用できる。加圧ダイによる方法が特に好ましい。加圧ダイとしては、コートハンガー

タイプやTダイタイプを好ましく用いることができる。また、従来知られているセルローストリアセート溶液を流延製膜する種々の方法（例えば、特開昭61-94724号、同61-148013号、特開平4-85011号、同4-286611号、同5-185443号、同5-185445号、同6-278149号、同8-207210号の各公報に記載の方法）を採用してもよい。処理条件（例えば、溶媒の沸点）の違いを考慮すれば、従来と同様の効果が得られる。

【0052】セルロースアシレートフィルムを製造するの10
のに使用されるエンドレスに走行する支持体としては、表面研磨によって鏡面仕上げされたステンレスベルト（バンド）や、表面がクロムメッキによって鏡面仕上げされたドラム支持体やバンド支持体が用いられる。支持体は、セルロースアシレートフィルム溶液の強度を得るために15℃以下に冷却しておくことが好ましい。ドラム支持体の直径としては0.5～5mが好ましく、1～5mがさらに好ましい。ドラム法の流延ではセルロースアシレート溶液をドラムで冷却し、乾燥することなく支持体から流延膜を剥ぎ取り、しかる後に乾燥される。したがって、従来のバンド法に比べ剥ぎ取りに必要な乾燥時間を必要としないために、高速での流延が可能となっている。セルロースアシレートフィルムの製造に用いられる流延時の加圧ダイは、支持体の上方に1基或いは2基以上の設置でもよい。好ましくは1基～3基である。2基以上設置する場合には流延するドープ量をそれぞれのダイに種々な割合にわけてもよく、複数の精密定量ギヤアポンプからそれぞれの割合でダイにドープを送液する。この時、セルロースアシレート溶液は同一の溶解タンクから分割されてもよく、また別々に作製して流延ダイに送液し流延してもよい。20

【0053】セルロースアシレートフィルムの製造に係わる支持体上に流延されたおけるドープの乾燥は、一般的には支持体（ドラム或いはベルト）の表面側、つまり支持体上にあるウェブの表面から熱風を当てる方法、ドラム或いはベルトの裏面から熱風を当てる方法、温度コントロールした液体をベルトやドラムの裏面から接触させて、伝熱によりドラム或いはベルトを加熱し表面温度をコントロールする液体伝熱方法などがあるが、裏面液体伝熱方式が好ましい。流延される前の支持体の表面温度はドープに用いられている溶媒の沸点以下であれば何度でもよい。しかし乾燥を促進するためには、また支持体上での流動性を失わせるためには、使用される溶媒の内の最も沸点の低い溶媒の沸点より1～10℃低い温度に設定することが好ましい。

【0054】セルロースアシレートフィルムの乾燥温度は、30～250℃が好ましく、40～180℃がさらに好ましい。残留溶媒を除去するために、50～160℃でさらに乾燥してもよい。残留溶剤を蒸発させるためには、逐次温度を変えた高温風で乾燥してことが好まし30

い。乾燥方法については、特公平5-17844号公報に記載がある。同公報記載の方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。使用する溶媒によって乾燥温度、乾燥風量及び乾燥時間が異なる。使用溶媒の種類、組合せに応じて、乾燥条件を適宜選択する。最終仕上がりフィルムの残留溶媒量は2質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがさらに好ましく、0.5質量%以下であることが最も好ましい。残留溶媒量の削減は、寸度安定性が良好なフィルムを得るために必要である。前記の剥離剤を用いることで、剥離時間を短縮できる。また、剥離剤で剥離時の抵抗が低くなることで、面状の悪化（例えば、剥離時の横方向のムラ、ゲル状ブツの剥げ残りに起因するブツ）がないセルロースアシレートフィルムを得ることができる。

【0055】支持体から剥離後の乾燥工程では、溶媒の蒸発によってフィルムは巾方向に収縮しようとする。高温で乾燥するほど収縮が大きくなる。この収縮は可能な限り抑制しながら乾燥することが、出来上がったフィルムの平面性を良好にする上で好ましい。この点から、例えば、特開昭62-46625号公報に示されているように、乾燥全工程或いは一部の工程を幅方向にクリップでウェブの巾両端を巾保持しつつ乾燥させる方法（テインター方式）が好ましい。

【0056】セルロースアシレートフィルムを製造する速度は、ベルトの長さ、乾燥方法、ドープ溶媒組成によっても変化するが、ウェブをベルトから剥離する時点での残留溶媒の量によってほとんど決定されてしまう。ドープ膜のベルト表面付近での溶媒濃度が高すぎる場合には、剥離した時、ベルトにドープが残ってしまい、次の流延に支障を来す。そのため、剥離残りは絶対あってはならない。さらに、剥離する力に耐えるだけのウェブ強度が必要とされる。剥離時点での残留溶媒量は、ベルトやドラム上での乾燥方法によっても異なる。ドープ表面から風を当てて乾燥する方法よりは、ベルト或いはドラム裏面から伝熱する方法が効果的に残留溶媒量を低減することができる。

【0057】積極的に幅方向に延伸する方法（例えば、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、同4-284211号、同4-298310号、同11-48271号の各公報に記載）を採用してもよい。セルロースアシレートフィルムの面内レターゲーション値を高い値とするためには、製造したフィルムを延伸する。フィルムの延伸は、常温または加熱条件下で実施する。加熱温度は、フィルムのガラス転移温度以下であることが好ましい。フィルムの延伸は、一軸延伸でもよく二軸延伸でもよい。フィルムは、乾燥中の処理で延伸することができ、特に溶媒が残存する場合は有効である。例えば、フィルムの搬送ローラーの速度を調節し50
て、フィルムの剥ぎ取り速度よりもフィルムの巻き取り

速度の方を速くするとフィルムは延伸される。フィルムの中をテンターで保持しながら搬送して、テンターの中を徐々に広げることによってもフィルムを延伸できる。フィルムの乾燥後に、延伸機を用いて延伸すること（好ましくはロング延伸機を用いる一軸延伸）もできる。フィルムの延伸倍率（元の長さに対する延伸による増加分の比率）は、10～30%であることが好ましい。流延から後乾燥までの工程は、空気雰囲気下でもよいし窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下でもよい。セルロースアシレートフィルムの製造に係わる巻き取り機は、一般的に使用されている機械が利用できる。定テンション法、定トルク法、テーパーテンション法、あるいは内部応力一定のプログラムテンションコントロール法により巻き取ることができる。

【0058】出来上がり（乾燥後）のセルロースアシレートフィルムの厚さは、通常5～500 μ mの範囲であり、好ましくは10～250 μ mの範囲である。反射防止フィルムの支持体としては、75～200 μ mの範囲が最も好ましい。フィルムは、所望の厚さになるように、ドープ中に含まれる固形分濃度、ダイの口金のスリット間隙、ダイからの押し出し圧力や支持体速度を調節する。セルロースアシレートフィルムの製造装置は、セルロースアシレートフィルム製造後に、特定の洗浄液を用いて常温で洗浄することが好ましい。セルロースアシレート溶液の製造工程では、セルロースアシレート溶液を作製する際の膨潤仕込み装置、常温、冷却或いは高温高圧溶解装置、続いて流延される流延ギヤー内部及びその流延口、これらの装置間を接続する配管、更にはろ過装置、一時的にセルロースアシレート溶液を貯蔵するストックタンク、濃縮装置、各種添加物を添加・攪拌する攪拌・混合装置を使用する。セルロースアシレート溶液を用いてセルロースアシレートフィルムを作製した後、これらの製造装置は、次のセルロースアシレート溶液を作製しセルロースアシレートフィルムを作製するために、利用した製造装置を洗浄することが必要である。

【0059】セルロースアシレートフィルムの表面処理を行うことによって、セルロースアシレートフィルムとその上に設ける各層との接着の向上を達成することができる。表面処理としては、グロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理、酸またはアルカリ処理を採用できる。グロー放電処理とは、 $10^{-3} \sim 20$ Torrの低圧ガス（いわゆる低温プラズマ）下で実施する。

【0060】反射防止フィルムを偏光板の保護フィルムとして用いる場合、偏光子との接着性を改良するため、表面に親水性バインダー層を設けることが好ましい。親水性バインダーの例には、-COOM基（Mは、一価の陽イオン）を含む酢酸ビニルマレイン酸共重合体化合物、親水性セルロース誘導体（例、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシアシルセルロース）、ポリビニルアルコール誘導体（例、酢酸ビニ

ルビニルアルコール共重合体、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリビニルベンザール）、天然高分子化合物（例、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム）、親水基含有ポリエステル誘導体（例、スルホン基含有ポリエステル共重合体）が含まれる。

【0061】反射防止フィルムを偏光板の保護フィルムとして用いる場合、さらに導電性素材を含む帯電防止層を設ける事が好ましい。導電性素材としては、導電性金属酸化物や導電性ポリマーが好ましい。なお、蒸着やスパッタリングによる透明導電性膜でもよい。導電性層は、最外層でもよいし、内部層でも問題はない。導電層は、抵抗が $10^0 \sim 10^{12} \Omega$ であることが好ましく、特に $10^0 \sim 10^{10} \Omega$ であることが好ましい。導電性金属酸化物の例には、ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、SiO₂、MgO、BaO、MoO₃ およびV₂O₅が含まれる。ZnO、SnO₂ およびV₂O₅が好ましい。これらの複合酸化物をもちいてもよい。複合酸化物の異種原子としては、Al、In、Ta、Sb、Nb、ハロゲン原子およびAgが好ましい。異種原子の添加量は、0.01mol%乃至25mol%の範囲が好ましい。導電性金属化合物は、結晶性でもよく非晶質でもよい。形態は、球状でも針状でも鱗片状でもゾル状でもよい。1次粒子径は、100Å以上0.2 μ mが好ましい。凝集体の高次構造の長径は、300Å以上6 μ m以下である特定の構造を有する粉体を帯電防止層に体積分率で0.01%以上20%以下含んでいることが好ましい。導電性微粒子の使用量は、0.01～5.0g/m²が好ましく、特に0.005～1g/m²が好ましい。また、導電性金属化合物の体積抵抗率は $10^{-8} \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましく、 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であることがさらに好ましい。

【0062】帯電防止層には、導電性微粒子をバインダーに分散させて用いる。導電性微粒子の分散用バインダーとしては、フィルム形成能を有するポリマーを用いる。バインダーの例には、タンパク質（例、ゼラチン、カゼイン）、セルロース誘導体（例、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、アセチルセルロース、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース）、多糖類（例、デキストラン、寒天、アルギン酸ソーダ、デンプン誘導体）および合成ポリマー（例、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリアクリルアミド、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸）が含まれる。導電性ポリマーとして、ポリアニリン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリピロール誘導体、ポリアセチレン誘導体を用いてもよい。ポリピロール、特にポリスチレンスルホン酸とポリピロールとの塩が好ましい。

【0063】セルロースアシレートフィルムの上のいずれかの層に滑り剤を含有させることができる。最外層に

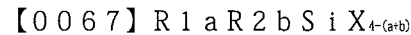
滑り剤を含有させることが好ましい。滑り剤の例には、ポリオルガノシロキサン（特公昭53-292号公報記載）、高級脂肪酸アミド（米国特許4275146号明細書記載）、高級脂肪酸エステル（英国特許927446号明細書、特公昭58-33541号、特開昭55-126238号、同58-90633号の各公報記載）、高級脂肪酸金属塩（米国特許3933516号明細書記載）、直鎖高級脂肪酸と直鎖高級アルコールのエステル（特開昭58-50534号公報記載）および分岐アルキル基を含む高級脂肪酸と高級アルコールとのエステル（WO90108115、8号明細書記載）が含まれる。上記高級脂肪酸エステルは、炭素数10～24の脂肪酸と炭素数10～24のアルコールとのエステルである。

【0064】セルロースアシレートフィルムの易滑性や高湿度下での耐接着性の改良のために、マツト剤を使用することが好ましい。セルロースアシレートフィルムは、その表面突起物の平均高さが0.005～10μmであることが好ましく、0.01～5μmであることがさらに好ましい。突起物は表面に多数ある程良いが、必要以上に多いとヘイズの原因になる。球形あるいは不定形マツト剤で突起物を形成する場合、マツト剤の含有量は0.5～600mg/m²であることが好ましく、1～400mg/m²であることがさらに好ましい。マツト剤としては、無機物あるいは有機物が使用できる。2種類以上のマツト剤を混合して用いてもよい。

【0065】無機マツト剤としては、無機物（例、硫酸バリウム、マンガンコロイド、二酸化チタン、硫酸ストロンチウムバリウム、二酸化ケイ素）の微粉末が用いられる。二酸化ケイ素（例えば、湿式法やケイ酸のゲル化より得られる合成シリカ）あるいはルチル型やアナターズ型の二酸化チタン（チタンスラッグと硫酸により生成）もマツト剤として用いられる。粒径が比較的大きい（例えば20μm以上）の無機物を粉碎した後、分級（例えば、振動ふるい、風力分級）することによっても得られる。有機マツト剤としては、ポリマーの粉碎分級物を用いることができる。ポリマーの例には、ポリテトラフルオロエチレン、セルロースアセテート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチレンカーボネートおよび澱粉が含まれる。懸濁重合法で合成したポリマー、スプレードライ法あるいは分散法により球型にしたポリマーを用いることができる。

【0066】〔低屈折率層〕低屈折率層は、その屈折率が支持体よりも低い。屈折率は、1.2～1.7の範囲であることが好ましく、1.2～1.5の範囲であることがさらに好ましい。低屈折率層は、屈折率の低いポリマー、あるいは屈折率の低い化合物とポリマーとの混合物から形成する。また、特開平9-288201号公報に記載されているように、光の波長以下のサイズの空気

または真空からなるマイクロボイドを均一に形成することによって、低屈折率を達成することもできる。屈折率の低い化合物としては、フッ素化合物あるいはケイ素化合物が用いられる。フッ素化合物とケイ素化合物とを併用してもよい。ケイ素化合物は、下記式で表される有機置換ケイ素系化合物が好ましい。



式中、R1およびR2は、それぞれ、アルキル基、アルケニル基またはアリール基であり；Xは、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、ハロゲン原子およびアシルオキシ基からなる群より選ばれる加水分解可能な置換基であり；a、bは、それぞれ、0、1または2であって、a+bは1または2である。アルキル基、アルケニル基およびアリール基は、置換基（例、ハロゲン原子、エポキシ基、アミノ、メルカプト、メタクリルオキシ、シアノ）を有していてもよい。上記ケイ素化合物の加水分解生成物を用いてもよい。

【0068】低屈折率層に用いられるフッ素化合物としては、フッ素原子を有するモノマーを重合して形成したポリマーが好ましい。モノマー単位の例には、フルオロオレフィン類（例、フルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール）、（メタ）アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類、および完全または部分フッ素化ビニルエーテル類が含まれる。二種類以上のモノマーからコポリマーを合成してもよい。

【0069】含フッ素モノマーと、フッ素原子を含有しないモノマーとのコポリマーを用いてもよい。フッ素原子を含有しないモノマーの例には、オレフィン類（例、エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン）、アクリル酸エステル類（例、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（例、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート）、スチレン、スチレン誘導体（例、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン）、ビニルエーテル類（例、メチルビニルエーテル）、ビニルエステル類（例、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル）、アクリルアミド類（例、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド）、メタクリルアミド類およびアクリロニトリル誘導体が含まれる。等を挙げることができる。

【0070】低屈折率層は、屈折率の小さい無機化合物（例、フッ化マグネシウム、蛍石、二酸化珪素）の微粒子を、ポリマーバインダーに分散して形成することもできる。ポリマーバインダーとしては、ポリウレタン、SBR、ポリシロキサンまたはアクリル樹脂が好ましい。

多官能モノマー（例、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート）から得られる高度に架橋されたアクリル樹脂が特に好ましい。

【0071】〔防眩層〕反射防止フィルムには、表面に微細な凹凸を有し、その屈折率が支持体よりも大きい防眩層を設ける事ができる。防眩層は、後述するハードコート層を形成する素材に加えて、高屈折率モノマーまたは高屈折率無機微粒子によって形成できる。高屈折率モノマーの例には、ビス（4-メタクリロイルチオフェニル）スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィドおよび4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテルが含まれる。高屈折率無機微粒子は、チタン、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫およびアンチモンから選ばれる金属の酸化物からなる粒径100nm以下の微粒子が好ましい。粒径は、50nm以下であることがさらに好ましい。金属酸化物の例には、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 およびITOが含まれる。無機微粒子の添加量は、防眩層全量の10乃至90質量%であることが好ましく、20乃至80質量%であると更に好ましい。

【0072】防眩層には、防眩性付与とハードコート層の干渉による反射率悪化防止、色むら防止の目的で、樹脂または無機化合物のマット粒子が用いられる。マット粒子の平均粒径は1.0乃至10.0 μm が好ましく、1.5乃至5.0 μm がさらに好ましい。防眩層のバインダー膜厚よりも小さい粒径のマット粒子は、マット粒子全体の50%未満であることが好ましい。粒度分布は、コールターカウンター法や遠心沈降法等により測定できる。ただし、粒度分布は、粒子数分布に換算して検討する。防眩層の膜厚は0.5乃至10 μm が好ましく、1乃至5 μm がさらに好ましい。

【0073】〔ハードコート層〕反射防止フィルムには、ハードコート層を設けることができる。ハードコート層は、支持体よりも鉛筆硬度が高く、屈折率が防眩層より小さく、低屈折率層より大き、3ミクロン以上の厚みを有することが好ましい。ハードコート層の鉛筆硬度はH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。ハードコート層の屈折率は、1.45~2.0の範囲が好ましく、1.5~1.8の範囲がさらに好ましい。ハードコート層は二酸化珪素を主とする無機化合物からなる層、飽和炭化水素またはポリエーテルを主鎖として有するポリマー等の有機化合物からなる層、あるいは無機/有機化合物のハイブリッド化された層として形成できる。飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーからなる層であることが特に好ましい。ポリマーは架橋していることが好ましい。飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーは、エチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。架橋しているバインダーポリマーを

得るためには、二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いることが好ましい。

【0074】二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの例には、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ジクロヘキサジエジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1,2,3-シクロヘキサントラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート）、ビニルベンゼンおよびその誘導体（例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン）、ビニルスルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例、メチレンビスアクリルアミド）およびメタクリルアミドが含まれる。ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポキシ化合物の開環重合反応により合成することが好ましい。これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーは、塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化させる必要がある。

【0075】二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりまたはそれに加えて、架橋性基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。また、本発明において架橋基とは、上記化合物に限らず上記官能基が分解した結果反応性を示すものであってもよい。これら架橋基を有する化合物は塗布後熱などによって架橋させる必要がある。

【0076】更にハードコート層には、屈折率の調節や膜の硬化強度を高めるために無機の微粒子を添加しても良い。無機の微粒子としては平均粒子サイズが0.5 μm 以下のものが好ましく、0.2 μm 以下のものが特に好ましい。無機微粒子としては二酸化ケイ素粒子、二酸化チタン粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化錫粒子、炭酸カルシウム粒子、硫酸バリウム粒子、タルク、カオリンおよび硫酸カルシウム粒子があげられ、二酸化ケイ素

粒子、二酸化チタン粒子、酸化アルミニウム粒子が特に好ましい。無機微粒子の添加量は、ハードコート層の全質量の10乃至90質量%であることが好ましく、20乃至80質量%であると更に好ましく、30乃至60質量%が特に好ましい。ハードコート層の厚さは、1~30 μm であることが好ましく、1~20 μm であることがさらに好ましく、2~15 μm であることが最も好ましい。

【0077】〔高、中屈折率層〕高屈折率層の屈折率は、1.65乃至2.40であることが好ましく、1.70乃至2.20であることがさらに好ましい。中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整され、1.55乃至1.80であることが好ましい。高屈折率層および中屈折率層のヘイズは、3%以下であることが好ましい。

【0078】中屈折率層および高屈折率層は、比較的屈折率が高いポリマーを用いて形成することが好ましい。屈折率が高いポリマーの例には、ポリスチレン、スチレン共重合体、ポリカーボネート、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂および環状（脂環式または芳香族）イソシアネートとポリオールとの反応で得られるポリウレタンが含まれる。その他の環状（芳香族、複素環式、脂環式）基を有するポリマーや、フッ素以外のハロゲン原子を置換基として有するポリマーも、屈折率が高い。二重結合を導入してラジカル硬化を可能にしたモノマーの重合反応によりポリマーを形成してもよい。

【0079】屈折率の高い無機微粒子を前述のモノマーと開始剤、有機置換されたケイ素化合物、または上記ポリマー中に分散してもよい。無機微粒子としては、金属（例、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモン）の酸化物が好ましい。モノマーと開始剤を用いる場合は、塗布後に電離放射線または熱による重合反応によりモノマーを硬化させることで、耐傷性や密着性に優れる中屈折率層や高屈折率層が形成できる。無機微粒子の平均粒径は、10乃至100 nmであることが好ましい。

【0080】被膜形成能を有する有機金属化合物から、高屈折率層または中屈折率層を形成してもよい。有機金属化合物は、適当な媒体に分散できるか、あるいは液状であることが好ましい。有機金属化合物の例には、金属アルコール（例、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-*i*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-ブトキシド、チタンテトラ-*sec*-ブトキシド、チタンテトラ-*tert*-ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ-*i*-プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ-*i*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド、ジルコニ

ウムテトラ-*sec*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*tert*-ブトキシド）、キレート化合物（例、ジ-*i*-プロポキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ-*i*-ブトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ-*i*-エトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ビスアセチルアセトンジルコニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ-*n*-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-*i*-プロポキシドモノメチルアセトアセテート、トリ-*n*-ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテート）、有機酸塩（例、炭酸ジルコニールアンモニウム）およびジルコニウムを主成分とする活性無機ポリマーが含まれる。

【0081】反射防止フィルムには、さらに、防湿層、帯電防止層や保護層を設けてもよい。特に低屈折率層の上に、保護層を設けることが好ましい。保護層は、滑り層または汚れ防止層として機能する。滑り層に用いる滑り剤の例には、ポリオルガノシロキサン（例、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、アルキル変性ポリジメチルシロキサン）、天然ワックス

（例、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、ホホバ油、ライスワックス、木ろう、蜜ろう、ラノリン、鯨ろう、モンタンワックス）、石油ワックス（例、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス）、合成ワックス（例、ポリエチレンワックス、フィッシャー・トロプシュワックス）、高級脂肪脂肪酸アミド（例、ステアラミド、オレインアミド、*N,N'*-メチレンビスステアラミド）、高級脂肪酸エステル（例、ステアリン酸メチル、ステアリン酸ブチル、グリセリンモノステアレート、ソルビタンモノオレート）、高級脂肪酸金属塩（例、ステアリン酸亜鉛）およびフッ素含有ポリマー（例、パーフルオロ主鎖型パーフルオロポリエーテル、パーフルオロ側鎖型パーフルオロポリエーテル、アルコール変性パーフルオロポリエーテル、イソシアネート変性パーフルオロポリエーテル）が含まれる。汚れ防止層には、含フッ素疎水性化合物（例、含フッ素ポリマー、含フッ素界面活性剤、含フッ素オイル）を添加する。保護層の厚さは、反射防止機能に影響しないようにするため、20 nm以下であることが好ましく、10 nmであると更に好ましい。

【0082】反射防止フィルムの各層は、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法（米国特許2681294号明細書記載）により、塗布により形成することができる。二以上の層を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2761791号、同2941898号、同3508947号、同3526528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店（1973）に記載がある。

【0083】反射防止フィルムは、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような画像表示装置に適用する。反射防止フィルムが透明支持体を有する場合は、透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着する。

【0084】

【実施例】 【実施例1】

(1) 内層用セルローストリアセテート溶液の調製 *

セルローストリアセテート溶液の成分

平均粒径2mmのセルローストリアセテート粉体（置換度2.83、粘度平均重合度320、含水率0.4質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度305mPa・s）	20質量部
塩化メチレン	54.4質量部
メタノール	10.2質量部
n-ブタノール	3.4質量部
ジペンタエリスリトールヘキサアセテート（可塑剤A）	6質量部
トリフェニルフォスフェート（可塑剤B）	6質量部
粒径20nmのシリカ微粒子	0.1質量部
（2,4-ビス（n-オクチルチオ）-6-（4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ）-1,3,5-トリアジン（UV剤a）	0.1質量部
2-（2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル）-5-クロルベンゾトリアゾール（UV剤b）	0.1質量部
2-（2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル）-5-クロルベンゾトリアゾール（UV剤c）	0.1質量部
$C_{12}H_{25}OCH_2CH_2O-P(=O)-(OK)_2$	0.05質量部

【0086】

(2) 内層用セルローストリアセテートドープの調製
(1) で得られたセルローストリアセテート溶液をスクリュウポンプで送液して、180℃、1Mpaに加温加圧した加熱部分を3分間通過させた後50℃に冷却し、絶対濾過精度0.01mmの濾紙（東洋濾紙（株）製、#63）で濾過して、内層用セルローストリアセテートドープを作製した。

【0087】

(3) 外層用セルローストリアセテートドープの調製
上記(1)の内層用セルローストリアセテート溶液の調製において、セルローストリアセテートを19質量部、塩化メチレンを55.4質量部に変更する以外は同様にして外層用セルローストリアセテートドープを作製した。

【0088】

(4) セルロースアシレートフィルム支持体の作製
上記(2)、(3)で作製したドープを、三層共流延ダイを用い、内層用セルロースアシレートドープが内側

* 攪拌羽根を有する20リットルのステンレス製溶解タンクに、セルローストリアセテート以外の下記成分をよく攪拌しつつ、セルローストリアセテート粉体を徐々に添加し、全体が10kgになるように仕込んだ。添加後、室温（25℃）にて3時間放置して、セルローストリアセテートを膨潤させた。なお、溶媒である塩化メチレン、メタノールおよびn-ブタノールは、すべてその含水率が0.2質量%以下のものを利用した。

【0085】

に、外層用セルロースアシレートドープが両外側になるように配置して金属支持体上に同時に吐出させて重層流延した後、流延膜を支持体から剥ぎ取り、乾燥して、三層構造のセルロースアセテートフィルム積層体（内層の厚さ：74μm、各表面層の厚さ：3μm）を製造した。70℃で3分、130℃で5分乾燥した後、ガラス板からフィルムを剥ぎ取り、そして160℃、30分で段階的に乾燥して溶剤を蒸発させ、厚さ80μmのセルロースアシレートフィルム支持体を作製した。このようにして、ハロゲン化炭化水素を全く含まない工程で支持体を製造することができた。

【0089】(5) 低屈折率層用塗布液の調製

屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー（JN-7228、固形分濃度6%、JSR（株）製）210gにシリカゾル（MEK-ST、平均粒径10~20nm、固形分濃度30質量%、日産化学（株）製）18g、およびメチルエチルケトン200gを添加、攪拌の後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0090】(6) 反射防止フィルムの作製

セルロースアシレートフィルム支持体上に、低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、80℃で5分乾燥後、120℃で10分間加熱してポリマーを架橋させ、厚さ0.1μmの低屈折率層を形成し、反射防止フィルムを作製した。低屈折率層の屈折率は、1.42であった。

【0091】[実施例2]

(1) セルローストリアセテート溶液の調製

攪拌羽根を有する20リットルのステンレス製溶解タン*10

* くに、セルローストリアセテート以外の下記成分をよく攪拌しつつ、セルローストリアセテート粉体を徐々に添加し、全体が10kgになるように仕込んだ。添加後、室温(25℃)にて3時間放置しセルローストリアセテートを膨潤させた。なお、溶媒である酢酸メチル、シクロペンタノン、アセトン、メタノール及びエタノールは、すべてその含水率が0.2質量%以下のものを利用した。

【0092】

セルローストリアセテート溶液の成分

平均粒径2mmのセルローストリアセテート粉体(置換度2.83、粘度平均重合度320、含水率0.4質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度305mPa・s)	20質量部
酢酸メチル	43質量部
シクロペンタノン	10質量部
アセトン	5質量部
メタノール	5質量部
エタノール	5質量部
トリフェニルフォスフェート(可塑剤B)	12質量部
粒径20nmのシリカ微粒子	0.1質量部
(2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン(UV剤a))	0.1質量部
2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール(UV剤b)	0.1質量部
2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール(UV剤c)	0.1質量部
$C_{12}H_{25}OCH_2CH_2O-P(=O)-(OK)_2$	0.05質量部

【0093】

(2) セルローストリアセテートドープの調製

(1)のセルロースアシレート溶液をスクリュウポンプで送液して、-70℃で3分間となるように冷却部分を通過させた。冷却は冷凍機で冷却した-80℃の冷媒を用いて実施した。そして、冷却により得られた溶液はステンレス製の容器に移送し、50℃で2時間攪拌した。そして、絶対濾過精度0.01mmの濾紙(東洋濾紙(株)製、#63)で濾過した。

【0094】

(3) セルロースアシレートフィルム支持体の作製

(2)で得られたドープを50℃に加熱し、流延ギヤーを通して鏡面ステンレス支持体上に流延した。支持体温度は10℃であり、流延スピードは30m/分でその塗布幅は100cmとした。乾燥は55℃の乾燥風を送風した。10分後に鏡面ステンレス支持体から剥ぎ取り、しかる後に110℃、10分、更に150℃で30

分乾燥して、セルロースアシレートフィルム支持体(膜厚80μm)を作製した。この支持体は、従来の流延方法と比較して、より速い流延速度で製造することができた。

【0095】(3) 反射防止フィルムの作製

作製したセルロースアシレートフィルム支持体を用いた以外は、実施例1と同様にして反射防止フィルムを作製した。

【0096】[実施例3]

(1) 防眩層用塗布液の調製

ジルコニア含有UV硬化型ハードコート液(デソライトZ7401、JSR社製、固形分濃度48%、ジルコニア含率71%、平均粒径約20nm)278gにジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)120g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)7.7gを加え、メチルエ

チルケトン／シクロヘキサノン＝50／50％の混合溶媒355gを加えた。さらにこの溶液に平均粒径 $2\mu\text{m}$ の架橋ポリスチレン粒子（商品名：SX-200H、綜研化学（株）製）10gを添加し、高速ディスパーにより5000rpmで一時間攪拌し、均一分散させた後、孔径 $30\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩層用塗布液を調製した。

【0097】（2）反射防止フィルムの作製

実施例1で作製したセルロースアシレートフィルム支持体上に、調製した防眩層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、 120°C で乾燥の後、 $160\text{W}/\text{cm}$ の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度 $400\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ $1.4\mu\text{m}$ の防眩層を形成した。防眩層の屈折率は1.61であった。防眩層の上に実施例1で調製した低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、 80°C で5分乾燥後、 120°C で10分間加熱してポリマーを架橋させ、厚さ $0.1\mu\text{m}$ の低屈折率層を形成し、反射防止フィルムを作製した。

【0098】〔実施例4〕

（1）反射防止フィルムの作製

実施例2で作製したセルロースアシレートフィルム支持体を用いた以外は、実施例3と同様にして反射防止フィルムを作製した。

【0099】〔実施例5〕

（1）ハードコート層用塗布液の調製

シリカ含有UV硬化型ハードコート液（デソライトKZ7526、JSR社製、固形分濃度72％、シリカ含量38％、平均粒径 20nm ）347gをメチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝50／50質量％の混合溶媒400gに溶解し、攪拌した後、孔径 $1\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過してハードコート層用塗布液を調製した。

【0100】

（2）反射防止フィルムの作製

実施例1で作製したセルロースアシレートフィルム支持体上に、調製したハードコート層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、 120°C で乾燥の後、 $160\text{W}/\text{cm}$ の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度 $400\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ $6\mu\text{m}$ のハードコート層を形成した。ハードコート層の屈折率は、1.53であった。ハードコート層の上に、実施例3で調製した防眩層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、 120°C で乾燥の後、 $160\text{W}/\text{cm}$ の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度 $400\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ $1.4\mu\text{m}$ の防眩層を形成した。防眩層の上

に、実施例1で調製した低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、 80°C で5分乾燥後、 120°C で10分間加熱してポリマーを架橋させ、厚さ $0.1\mu\text{m}$ の低屈折率層を形成し、反射防止フィルムを作製した。

【0101】〔実施例6〕

（1）反射防止フィルムの作製

実施例2で作製したセルロースアシレートフィルム支持体を用いた以外は、実施例5と同様にして反射防止フィルムを作製した。

【0102】〔実施例7〕

（1）反射防止フィルムの作製

実施例1で作製したセルロースアシレートフィルム支持体上に、実施例5で調製したハードコート層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、 120°C で乾燥の後、 $160\text{W}/\text{cm}$ の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度 $400\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ $6\mu\text{m}$ のハードコート層を形成した。ハードコート層の上に、実施例1で調製した低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、 80°C で5分乾燥後、 120°C で10分間加熱してポリマーを架橋させ、厚さ $0.1\mu\text{m}$ の低屈折率層を形成し、反射防止フィルムを作製した。

【0103】〔実施例8〕

（1）反射防止フィルムの作製

実施例2で作製したセルロースアシレートフィルム支持体を用いた以外は、実施例7と同様にして反射防止フィルムを作製した。

【0104】〔実施例9〕

（1）二酸化チタン分散物の調製

二酸化チタン（一次粒子質量平均粒径： 50nm 、屈折率2.70）30質量部、アニオン性ジアクリレートモノマー（商品名：PM21、日本化薬（株）製）5.0質量部、カチオン性メタクリレートモノマー（商品名：DMAEA、興人（株）製）0.2質量部およびメチルエチルケトン65.2質量部をサンドグラインダーにより分散し、二酸化チタン分散物を調製した。

【0105】（2）高屈折率層用塗布液の調製

シクロヘキサノン125.2gおよびメチルエチルケトン37.2gに、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）0.07gおよび光増感剤（カヤキュアDET-X、日本化薬（株）製）0.02gを溶解した。さらに、調製した二酸化チタン分散物13.4gおよびジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）0.76gを加え、室温で40分間攪拌した後、孔径 $1\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過して、高屈折率層用塗布液を調製した。

【0106】（3）反射防止フィルムの作製

実施例1で作製したセルロースアシレートフィルム支持

体上に、実施例5で調製したハードコート層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥の後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ6μmのハードコート層を形成した。ハードコート層の上に、調製した高屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥の後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ0.06μmの高屈折率層を形成した。高屈折率層の屈折率は1.90であった。高屈折率層の上に、実施例1で調製した低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、80℃で5分乾燥後、120℃で10分間加熱してポリマーを架橋させ、厚さ0.1μmの低屈折率層を形成し、反射防止フィルムを作製した。

【0107】[実施例10]

(1) 反射防止フィルムの作製

実施例2で作製したセルロースアシレートフィルム支持体を用いた以外は、実施例9と同様にして反射防止フィルムを作製した。

【0108】[実施例11]

(1) 中屈折率層用塗布液の調製

シクロヘキサノン153gおよびメチルエチルケトン37gに、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）0.14gおよび光増感剤（カヤキュアードETX、日本化薬（株）製）0.04gを溶解した。さらに、実施例9で調製した二酸化チタン分散物6.2gおよびジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）2.4gを加え、室温で30分間攪拌した後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、中屈折率層用塗布液を調製した。

【0109】(2) オーバーコート層塗布液の調製
含フッ素ポリマー（KP-801M、信越化学（株）製）30gをフッ素系溶剤（フロリナートFC-77、3M社製）570gに添加、攪拌の後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、オーバーコート層用塗布液を調製した。

【0110】(3) 反射防止フィルムの作製

実施例1で作製したセルロースアシレートフィルム支持体上に、実施例5で調製したハードコート層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥の後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ6μmのハードコート層を形成した。ハードコート層の上に、調製した中屈折率層用塗布

液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥の後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ0.08μmの中屈折率層を形成した。中屈折率層の屈折率は1.76であった。中屈折率層の上に実施例9で調製した高屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥の後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ0.06μmの高屈折率層を形成した。高屈折率層の上に実施例1で調製した低屈折率層用塗布液をバーコートを用いて塗布し、80℃で5分乾燥後、120℃で10分間加熱してポリマーを架橋させ、厚さ0.1μmの低屈折率層を形成した。低屈折率層の上に、調製したオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥して、厚さ0.006μmのオーバーコート層を形成し、反射防止フィルムを作製した。

【0111】[実施例12]

(1) 反射防止フィルムの作製

実施例2で作製したセルロースアシレートフィルム支持体を用いた以外は、実施例11と同様にして反射防止フィルムを作製した。

【0112】[比較例1]

(1) 反射防止フィルムの作製

厚さ80μmの市販のセルローストリアセテートフィルム（TAC-TD80U、富士写真フィルム（株）製）を、セルロースアシレートフィルム支持体として用いた以外は、実施例5と同様にして反射防止フィルムを作製した。

【0113】[比較例2]

(1) 反射防止フィルムの作製

厚さ80μmの市販のセルローストリアセテートフィルム（TAC-TD80U、富士写真フィルム（株）製）を、セルロースアシレートフィルム支持体として用いた以外は、実施例11と同様にして反射防止フィルムを作製した。

【0114】(反射防止フィルムの評価) 得られた反射防止フィルムについて、以下の項目の評価を行った。

【0115】(イ) 鏡面反射率

分光光度計V-550（日本分光（株）製）にアダプターARV-474を装着して、380～780nmの波長領域において、入射角5°における出射角-5度の鏡面反射率を測定し、450～650nmの平均反射率を算出し、反射防止性を評価した。

【0116】(ロ) ヘイズ

得られたフィルムのヘイズをヘイズメーターMODEL 1001DP（日本電色工業（株）製）を用いて測定

した。

【0117】(ハ)鉛筆硬度評価

耐傷性の指標としてJIS-K-5400に記載の鉛筆硬度評価を行った。反射防止フィルムを温度25℃、湿度60%RHで2時間調湿した後、JIS-S-6006に規定する3Hの試験用鉛筆を用いて1kgの荷重で評価した。5回のテストのうち3回以上傷がつかない場合を持って鉛筆硬度とした。

【0118】(ニ)防眩性評価

作製した防眩性フィルムに、ルーバーなしのむき出し蛍*10

第1表

反射防止フィルム	反射率	ヘイズ	鉛筆硬度	防眩性
実施例1	2.6%	0.2%	3H未満	D
実施例2	2.5%	0.2%	3H未満	D
実施例3	1.0%	1.2%	3H未満	A
実施例4	1.0%	1.2%	3H未満	A
実施例5	1.2%	1.2%	3H	A
実施例6	1.2%	1.2%	3H	A
実施例7	2.4%	0.2%	3H	D
実施例8	2.4%	0.2%	3H	D
実施例9	1.0%	0.2%	3H	D
実施例10	1.0%	0.2%	3H	D
実施例11	0.6%	0.3%	3H	D
実施例12	0.6%	0.3%	3H	D
比較例1	1.2%	1.2%	3H	A
比較例2	0.65	0.3%	3H	D

【0121】[実施例13] 実施例5で作製した反射防止フィルムを鹼化処理した。鹼化処理した反射防止フィルムと、実施例1で作製したセルロースアシレートフィルム支持体とを、ヨウ素を吸着させた延伸PVAの両側にPVA系粘着材を介して貼り合わせ、偏光板を作製した。この偏光板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作製したところ、外光の映り込みが少なく、視認性が優れていた。

【0122】[実施例14] 実施例11で作製した反射防止フィルムを鹼化処理した。鹼化処理した反射防止フィルムと、実施例1で作製したセルロースアシレートフィルム支持体とを、ヨウ素を吸着させた延伸PVAの両側にPVA系粘着材を介して貼り合わせ、偏光板を作製した。この偏光板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作製したところ、外光の映り込みが少なく、視認性が優れていた。

【図面の簡単な説明】

【図1】最も基本的な反射防止フィルムの構成を示す断

* 光灯(8000cd/m²)を映し、その反射像のボケの程度を以下の4段階で評価した。

A: 蛍光灯の輪郭が全くわからない

B: 蛍光灯の輪郭がわずかにわかる

C: 蛍光灯はぼけているが、輪郭は識別できる

D: 蛍光灯がほとんどぼけない

【0119】以上の結果を第1表に示す。

【0120】

【表1】

面模式図である。

【図2】反射防止フィルムの別の構成を示す断面模式図である。

【図3】反射防止フィルムのまた別の構成を示す断面模式図である。

【図4】反射防止フィルムのさらに別の構成を示す断面模式図である。

【図5】反射防止フィルムのさらにまた別の構成を示す断面模式図である。

【図6】反射防止フィルムの他の構成を示す断面模式図である。

【符号の説明】

1 セルロースアシレートフィルムからなる支持体

2 低屈折率層

3 防眩層

4 ハードコート層

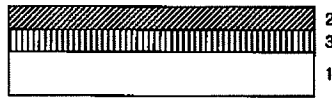
5 高屈折率層

6 中屈折率層

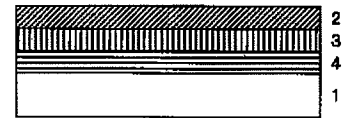
【図1】



【図2】



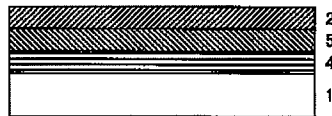
【図3】



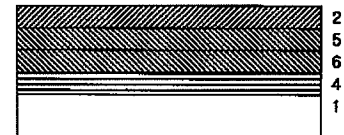
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	タームコード* (参考)
G 0 2 B 1/10		G 0 2 B 1/10	A
G 0 9 F 9/00	3 1 3		Z

F ターム(参考) 2K009 AA02 AA12 AA15 BB28 CC03
 CC26 DD02 EE03
 4D075 AE03 CA02 CB03 CB06 DA04
 DB33 DC24 EA21 EB12 EB13
 EB14 EB15 EB17 EB18 EB19
 EB22 EB24 EB32 EB33 EB35
 EB38 EB43 EB45 EB47
 4F100 AA20 AB20 AJ04 AJ04A
 AK12 AK17 AK25 ARO0B
 ARO0C BA02 BA03 BA04
 BA05 BA07 BA10A BA10B
 BA26 CC00D CC00E DD07C
 EH46 EH46A GB41 JA20E
 JK12 JK12D JK12E JN01
 JN06 JN06C JN18B JN18C
 JN18D JN18E YY00E
 5G435 AA17 BB12 FF14 GG43 HH03